



**POLITECHNIKA  
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY

**dr inż. Anna Zielińska-Jurek**

Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska

*Funkcjonalizowany tlenek tytanu(IV)  
jako fotokatalizator w oczyszczaniu środowiska*

## **Autoreferat**

Załącznik nr 2

do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Gdańsk, 2018

## 1. Imię i Nazwisko

Anna Zielińska-Jurek

## 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

- 2011 doktor nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej,  
Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska  
Tytuł rozprawy doktorskiej: *"Otrzymywanie i charakterystyka nanocząstek o właściwościach biobójczych oraz fotokatalitycznych"*  
Promotor: prof dr hab. inż. Adriana Zaleska,  
praca doktorska obroniona z wyróżnieniem
- 2006 magister inżynier, technologie ochrony środowiska,  
Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska  
Tytuł pracy magisterskiej: *"Określenie rzeczywistego rozkładu wielkości pęcherzyków gazu w reaktorze cyklonowym"*  
Promotor: dr inż. Romuald Bokotko/dr inż. Robert Aranowski
- 2006 studia podyplomowe: „Standardy ISO i zarządzanie przez jakość (TQM)  
ukończone na Wydziale Oceanotechniki i Okrętnictwa Politechniki Gdańskiej,  
certyfikat menedżera jakości, certyfikat Audytora Wewnętrznego Systemów  
Zarządzania Jakością ISO 9001, certyfikat Audytora Wewnętrznego Systemów  
Zarządzania Środowiskowego ISO 14001, certyfikat Audytora Wewnętrznego  
Systemu Zarządzania Bezpieczeństwem i Higieną Pracy ISO 18001

## 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- od 01.10.2012 do chwili obecnej - Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra  
Technologii Chemicznej  
stanowisko: adiunkt, pracownik naukowo-dydaktyczny
- od 03.10.2011 do 30.09.2012 - Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra  
Technologii Chemicznej  
stanowisko: asystent, pracownik naukowo-dydaktyczny

## 4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.)

a) Tytuł osiągnięcia naukowego

*"Funkcjonalizowany tlenek tytanu(IV) jako fotokatalizator w oczyszczaniu środowiska"*

b) Wykaz publikacji naukowych stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego

1. **A. Zielińska-Jurek**<sup>✉</sup>, A. Zaleska, Ag/Pt-modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles for toluene photooxidation in the gas phase, *Catalysis Today*, 230 (2014) 104-111. [H1]

Punktacja MNiSW=40, IF<sub>2014</sub>=3,893

2. **A. Zielińska-Jurek**<sup>✉</sup>, J. Hupka, Preparation and characterization of Pt/Pd-modified titanium dioxide nanoparticles for visible light irradiation, *Catalysis Today*, 230 (2014) 181-187. [H2]

Punktacja MNiSW=40, IF<sub>2014</sub>=3,893

3. A. Gołabiewska, W. Lisowski, M. Jarek, G. Nowaczyk, **A. Zielińska-Jurek**, A. Zaleska, Visible light photoactivity of TiO<sub>2</sub> loaded with monometallic (Au or Pt) and bimetallic (Au/Pt) nanoparticles, *Applied Surface Science* 317 (2014) 1131–1142. [H3]

Punktacja MNiSW=35, IF<sub>2014</sub>=2,711

4. **A. Zielińska-Jurek**<sup>✉</sup>, Z. Wei, I. Wysocka, P. Szweda, E. Kowalska, The effect of nanoparticles size on photocatalytic and antimicrobial properties of Ag-Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *Applied Surface Science* 353 (2015) 317–325. [H4]

Punktacja MNiSW=35, IF<sub>2015</sub>=3,15

5. **A. Zielińska-Jurek**<sup>✉</sup>, Progress, challenge and perspective of bimetallic TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts, *Journal of Nanomaterials* (2014), doi.org/10.1155/2014/208920. [H5]

Punktacja MNiSW=30, IF<sub>2014</sub>=1,644

6. J. Mioduska, **A. Zielińska-Jurek**<sup>✉</sup>, M. Janczarek, J. Hupka, The effect of calcination temperature on structure and photocatalytic properties of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites, *Journal of Nanomaterials* (2016), doi.org/10.1155/2016/3145912. [H6]

Punktacja MNiSW=30, IF<sub>2016</sub>=1,871

7. **A. Zielińska-Jurek**<sup>✉</sup>, I. Wysocka, M. Janczarek, W. Stampor, J. Hupka, Preparation and characterization of Pt/N-TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their application in degradation of recalcitrant chemicals from flow back water, *Separation and Purification Technology* 156 (2015) 369-378. [H7]

Punktacja MNiSW=40, IF<sub>2015</sub>=3,299

8. **A. Zielińska-Jurek**<sup>✉</sup>, M. Klein, J. Hupka, Enhanced visible light photocatalytic activity of Pt/I-TiO<sub>2</sub> in a slurry system and supported on glass packing, *Separation and Purification Technology* 189 (2017) 246–252. [H8]

Punktacja MNiSW=40, IF<sub>2016</sub>=3,359

9. **A. Zielińska-Jurek**<sup>✉</sup>, Z. Bielan, I. Wysocka, J. Strychalska, M. Janczarek, T. Klimczuk, Magnetic semiconductor photocatalysts for the degradation of recalcitrant chemicals from flow back water, *Journal of Environmental Management* 195 (2017) 157-165. [H9]

Punktacja MNiSW=35, IF<sub>2016</sub>=4,049

10. **A. Zielińska-Jurek**✉, Z. Bielan, S. Dudziak, I. Wolak, Z. Sobczak, T. Klimczuk, G. Nowaczyk, J. Hupka, Design and application of magnetic photocatalysts for water treatment. The effect of particle charge on surface functionality, *Catalysts*, 7, 360 (2017), doi: 10.3390/catal7120360. **[H10]**

Punktacja MNiSW=30, IF<sub>2016</sub>=3,082

11. I. Wysocka, E. Kowalska, K. Trzciniński, M. Łapiński, G. Nowaczyk, **A. Zielińska-Jurek**✉, UV-vis-induced degradation of phenol over magnetic photocatalysts modified with Pt, Pd, Cu and Au nanoparticles, *Nanomaterials*, 8, 28 (2018), doi:10.3390/nano8010028. **[H11]**

Punktacja MNiSW=35, IF<sub>2016</sub>=3,553

✉ - autor korespondencyjny

**Sumaryczna wartość IF dla prac [H1] - [H11] to: 34,504**

**Sumaryczna wartość IF<sub>5</sub> dla prac [H1] - [H11] to: 39,969**

**Sumaryczna wartość punktów MNiSW to: 390**

Punktacja MNiSW została przygotowana zgodnie z aktualnym ujednoczonym wykazem czasopism naukowych ogłoszonym w roku 2017. IF zostały podane zgodnie z rokiem ukazania się publikacji. Dla publikacji z roku 2017 podano IF za rok 2016.

- c) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

## **Wprowadzenie**

Fotokatalityczne właściwości tlenku tytanu(IV) są wykorzystywane do degradacji zanieczyszczeń w fazie wodnej oraz gazowej [1-3], usuwania odorów z zamkniętych przestrzeni [4], niszczenia bakterii w obecności promieniowania UV o słabym natężeniu [5] oraz w powierzchniach samoczyszczących [6]. Podejmowane są również próby fotokatalitycznego rozkładu wody oraz fotokonwersji CO<sub>2</sub> do metanu w obecności TiO<sub>2</sub> [7-8]. Tlenek tytanu(IV) jest najczęściej stosowanym fotokatalizatorem szerokopasmowym, który wykazuje najwyższą aktywność w reakcji degradacji zanieczyszczeń organicznych [9].

Nowe wymagania stawiane fotokatalizatorom tytanowym w stosunku do dotychczasowych to przede wszystkim zdolność absorpcji światła w szerszym zakresie spektrum promieniowania (UV-Vis) oraz zmniejszenie stopnia rekombinacji nośników ładunku poprzez kontrolę wielkości i kształtu cząstek, rozwinięcie powierzchni właściwej fotokatalizatora oraz funkcjonalizację powierzchni fotokatalizatora poprzez modyfikację lub domieszkowanie struktury półprzewodnika za pomocą niemetali i/lub metali.

W celu zwiększenia w procesach fotokatalitycznych wykorzystania światła o mniejszej energii (Vis) dostarczanego przez słońce, stosuje się domieszkowanie, modyfikację powierzchniową lub sensybilizację barwnikami. Domieszkowanie polega na wbudowaniu w strukturę tlenku tytanu(IV) obcych pierwiastków, głównie niemetali (azot, węgiel, jod, fluor, siarka, bor, fosfor) lub jonów metali przejściowych. W wyniku domieszkowania struktury TiO<sub>2</sub> powstają nowe stany

energetyczne pomiędzy pasmem walencyjnym, a pasmem przewodzenia. W przypadku sensybilizacji wykorzystuje się barwniki absorbujące promieniowanie z zakresu światła widzialnego. Barwnik jest wówczas aktywatorem oraz substancją degradowaną, dlatego takie układy są niestabilne w czasie. Fotokatalizator jest nietrwały i ulega szybko dezaktywacji, szczególnie pod wpływem napromieniowania światłem widzialnym [10-11]. Modyfikacja powierzchniowa (funkcjonalizacja)  $\text{TiO}_2$  polega na osadzeniu aktywatora na powierzchni półprzewodnika, bez wbudowania w strukturę krystaliczną. Nanocząstki metali (Ag, Au, Cu, Pt i Pd) wykazują zdolność do absorbowania światła z zakresu widzialnego w wyniku zjawiska rezonansu plazmonu powierzchniowego [10-14].

Opisana w pracy funkcjonalizacja  $\text{TiO}_2$  nanocząstkami metali umożliwia wykorzystanie mniej energochłonnych źródeł światła w reakcjach fotokatalitycznych, zwiększa separację nośników ładunku, zmniejszając jednocześnie stopień rekombinacji par  $e^-$  i  $h^+$ .

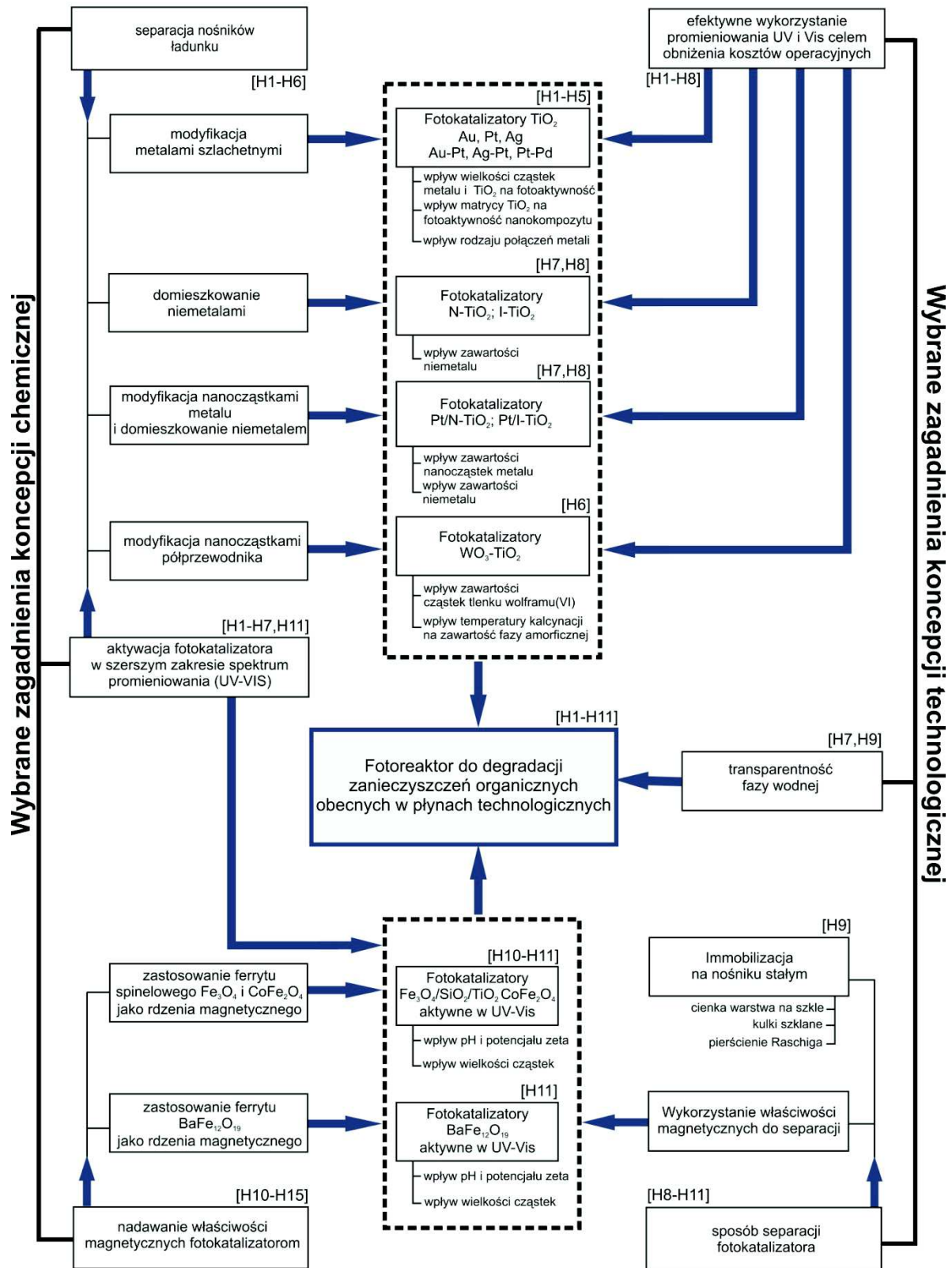
Ponadto, funkcjonalizacja  $\text{TiO}_2$  na powierzchni cząstek o właściwościach magnetycznych, pokrytych inertną warstwą tlenku krzemu(IV), pozwala na łatwiejszą separację fotokatalizatora po etapie oczyszczania ścieków oraz płynów technologicznych.

Tematyka rozprawy doktorskiej, a w szczególności zdobyte doświadczenie w trakcie stażu naukowego, który odbyłam w Catalysis Research Center, Hokkaido University, Sapporo w Japonii oraz współpraca z otoczeniem gospodarczym silnie ukierunkowały moje zainteresowania naukowo-badawcze po uzyskaniu stopnia naukowego doktora. W trakcie stażu w Hokkaido University w Japonii po raz pierwszy otrzymałam nanokompozyty tlenku tytanu(IV) modyfikowane nanocząstkami bimetalicznymi Ag-Au, Ag-Cu, które wykazują aktywność fotokatalityczną w świetle widzialnym. Wykazałam synergizm oddziaływania obydwu metali osadzonych na powierzchni  $\text{TiO}_2$  na aktywność fotokatalityczną w zakresie światła widzialnego. Jednocześnie po doktoracie postanowiłam skoncentrować się na dwóch kluczowych problemach, które ograniczają wdrożenie metod fotokatalitycznych do oczyszczania strumieni powietrza i ścieków. Jak przedstawiałam na Schemacie 1, badania prowadziłam w odniesieniu do wpływu źródła promieniowania oraz sposobu separacji fotokatalizatora na efektywność i koszt operacyjny procesu fotokatalitycznego. Efektem końcowym pozostaje kwestia konstrukcji fotoreaktora. Prace w tym kierunku prowadzone obecnie z naciskiem na źródło iluminacji układu reagującego są w fazie zgłoszeń patentowych i będą przedmiotem dalszych badań i przyszłych publikacji.

W kanonie prac habilitacyjnych [H1-H11] ujęto zarówno badania podstawowe prowadzone w celu lepszego zrozumienia wpływu parametrów preparatyki fotokatalizatorów oraz parametrów reakcji fotokatalitycznej na degradację zanieczyszczeń organicznych w matrycy płynu [P1, P4], jak i badania technologiczne realizowane w ramach projektów grantowych oraz umów dla przemysłu o charakterze wdrożeniowym [P2, P3].

Zatem, poszczególne prace wchodzące w skład osiągnięcia naukowego, stanowiącego podstawę ubiegania się o stopień doktora habilitowanego, są wynikiem zidentyfikowanych potrzeb gospodarczo-społecznych, jak również chęci przewyciężenia problemów, które w znaczący sposób ograniczają możliwość wdrożenia procesów fotokatalitycznych do praktyki przemysłowej.

## Funkcjonalizowany tlenek tytanu(IV) jako fotokatalizator w oczyszczaniu środowiska



Schemat 1. Współzależność tematyczna artykułów stanowiących osiągnięcie naukowe w procedurze habilitacyjnej.

Spośród metali szlachetnych, platyna jest metalem, który charakteryzuje się najwyższą wartością bariery Schottky'ego, dlatego efektywnie hamuje rekombinację par elektron-dziura na powierzchni  $\text{TiO}_2$ . Dodatkowo nanocząstki platyny absorbują światło w zakresie UV i Vis, dzięki czemu możliwe jest zastosowanie mniej kosztownych źródeł promieniowania w procesach fotokatalitycznych.

Badania nad wykorzystaniem platyny w reakcjach katalitycznych oraz fotokatalitycznych prowadzone są od lat 90-tych XX wieku w czołowych ośrodkach naukowych na całym świecie: California Institute of Technology (USA, prof. Hoffmann), Hokkaido University (Japonia, grupa prof. B. Ohtaniego), Université Paris-Sud (Francja, grupa prof. H. Remita). Jednak stosowane ilości metalu (1-5% wag.) i związany z tym wysoki koszt preparatyki fotokatalizatora limituje praktyczne wykorzystanie nanocząstek platyny w fotokatalizie heterogenicznej. W tym odniesieniu połączenie platyny z innymi metalami może wpływać korzystnie na degradację zanieczyszczeń oraz umożliwiać obniżenie zawartości metalu stosowanego do modyfikacji powierzchni  $\text{TiO}_2$ .

Po ukończeniu doktoratu i powrocie z urlopu macierzyńskiego uzyskałam finansowanie na projekt badawczy w ramach programu IUVENTUS Plus (IP2011 063971, Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego) pt. "Otrzymywanie i charakterystyka nowych fotokatalizatorów ditlenku tytanu modyfikowanych cząstkami bimetalicznymi Pt, Ag, Au, Pd wykazujących aktywność w świetle widzialnym" [P1]. Prowadzone w ramach projektu badania dotyczyły określenia wpływu struktur bimetalicznych na aktywację  $\text{TiO}_2$  w świetle widzialnym oraz UV-Vis. Nanokompozyty  $\text{Ag/TiO}_2$ ,  $\text{Au/TiO}_2$ ,  $\text{Pt/TiO}_2$ ,  $\text{Pd/TiO}_2$ ,  $\text{Ag-Pt/TiO}_2$ ,  $\text{Pt-Au/TiO}_2$ ,  $\text{Au-Pd/TiO}_2$  oraz  $\text{Pt-Pd/TiO}_2$  otrzymano metodą mikroemulsyjną i zol-żel. Pierwsza metoda zakładała zastosowanie mikroemulsji woda w oleju (w/o) do preparatyki monodispersyjnych cząstek bimetalu na powierzchni tlenku tytanu(IV) i stanowiła kolejny etap badań nad opracowaną w trakcie doktoratu metodą preparatyki fotokatalizatora modyfikowanego mono-metalicznymi cząstkami w mikroemulsjach w/o, która chroniona jest patentem PL 213682. Mikroemulsje, dzięki dużemu rozwinięciu powierzchni międzyfazowej, umożliwiają osiągnięcie dużego rozproszenia fazy wewnętrznej, co pozwala na uzyskanie cząstek o określonej wielkości i kształcie. Efektem prowadzonych prac nad preparatyką fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych cząstkami bimetalicznymi jest napisany przeze mnie w 2012 roku patent PL 221849, do którego prace prowadziłam we współpracy z zespołem badawczym profesor Adriany Zaleskiej.

Jako drugą zastosowano tanią i prostą metodę zol-żel otrzymywania fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  funkcjonalizowanych za pomocą nanocząstek metali szlachetnych. Dla otrzymanych metodą mikroemulsyjną oraz metodą zol-żel nanokompozytów  $\text{Ag/TiO}_2$ ,  $\text{Pt/TiO}_2$ ,  $\text{Pd/TiO}_2$ ,  $\text{Ag-Pt/TiO}_2$ ,  $\text{Pt-Au/TiO}_2$ ,  $\text{Au-Pd/TiO}_2$  oraz  $\text{Pt-Pd/TiO}_2$  zbadano aktywność fotokatalityczną w reakcji degradacji fenolu w fazie wodnej oraz reakcji degradacji toluenu w fazie gazowej. Otrzymane fotokatalizatory scharakteryzowano pod względem składu chemicznego i fizycznego, wielkości kryształitów, absorpcji światła z zakresu widzialnego, powierzchni właściwej BET, celem określenia ich struktury oraz lepszego zrozumienia mechanizmu działania poprzez próbę korelacji właściwości powierzchniowych z aktywnością fotokatalityczną. Zaobserwowano synergiczny efekt działania dwóch metali osadzonych na powierzchni  $\text{TiO}_2$  dla połączeń bimetalicznych typu Ag-Pt oraz Pt-Pd [H1,H3,H4].

Dla nanokompozytów Ag-Pt/TiO<sub>2</sub> otrzymanych metodą mikroemulsyjną w układzie woda-AOT-cykloheksan zaobserwowałam wpływ reduktora na aktywność fotokatalityczną. Jak przedstawiono w Tabeli 1, najwyższą efektywność w reakcji degradacji fenolu wykazywały fotokatalizatory z zastosowaniem do redukcji jonów metali borowodoru sodu, silnego reduktora, który wpływa na wzrost szybkości nukleacji i otrzymywanie mniejszych cząstek metalicznych, niż w przypadku zastosowania jako reduktora hydrazyny. Ponadto stwierdziłam, że spośród fotokatalizatorów bimetalicznych Ag-Pt/TiO<sub>2</sub> najwyższą aktywność wykazał kompozyt zawierający 0,5% mol Ag i 0,1% mol Pt (5,37 μmol·dm<sup>-3</sup>·min<sup>-1</sup>) oraz fotokatalizator Pt-TiO<sub>2</sub>\_Z1 otrzymany metodą zol-żel, dla którego szybkość degradacji fenolu była wyższa niż dla fotokatalizatora Pt-TiO<sub>2</sub>\_ME6, o tej samej zawartości molowej platyny, otrzymanego metodą mikroemulsyjną, patrz Tabela 1.

**Tabela 1.** Charakterystyka fotokatalizatorów Ag-Pt/TiO<sub>2</sub> otrzymanych metodą mikroemulsyjną

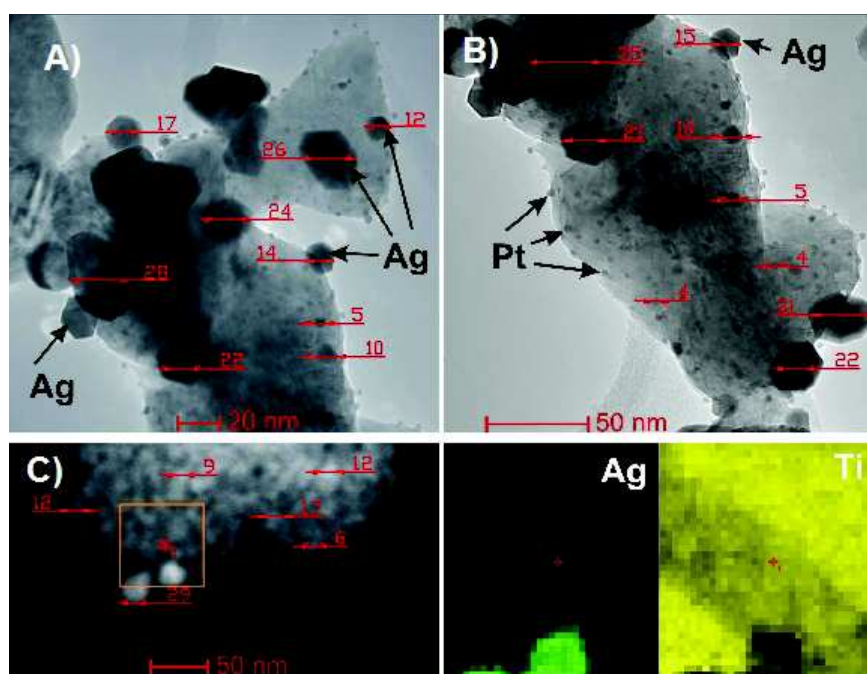
Fotokatalizator	Rodzaj prekursora metalu i jego zawartość w % mol. w odniesieniu do liczby moli TIP			Reduktor	Powierzchnia właściwa BET [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	Szybkość degradacji fenolu (λ>420 nm) [μmol·dm <sup>-3</sup> ·min <sup>-1</sup> ]
	Rodzaj prekursora	Zawartość platyny [% mol]	Zawartość srebra [% mol]			
TiO <sub>2</sub> _ME	-	0	0	-	160	0,10
Ag-Pt/TiO <sub>2</sub> _ME1	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0,05	0,5	NaBH <sub>4</sub>	125	2,39
Ag-Pt/TiO <sub>2</sub> _ME2	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0,1	0,5	NaBH <sub>4</sub>	136	5,37
Ag-Pt/TiO <sub>2</sub> _ME3	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0,1	1,5	NaBH <sub>4</sub>	128	3,25
Ag-Pt/TiO <sub>2</sub> _ME4	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0,1	1,5	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	159	1,15
Ag/TiO <sub>2</sub> _ME5	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0	0,5	NaBH <sub>4</sub>	145	1,25
Pt/TiO <sub>2</sub> _ME6	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0,1	0	NaBH <sub>4</sub>	165	5,34
Ag-Pt/TiO <sub>2</sub> _ME7	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0,1	2,5	NaBH <sub>4</sub>	154	4,31
Ag-Pt/TiO <sub>2</sub> _ME8	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0,1	4,5	NaBH <sub>4</sub>	148	2,71
Ag-Pt/TiO <sub>2</sub> _ME9	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0,1	6,5	NaBH <sub>4</sub>	134	1,61
Ag-Pt/TiO <sub>2</sub> _ME10	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0,1	6,5	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	121,5	1,48
Ag-Pt/TiO <sub>2</sub> _ME11	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0,5	1,5	NaBH <sub>4</sub>	175	1,48
Pt/TiO <sub>2</sub> _Z1	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	0,1	0	-	101	5,74

Następnie na powierzchni TiO<sub>2</sub> osadzono cząstki bimetaliczne Au-Pt, stosując mikroemulsję woda-AOT-cykloheksan, jako środowisko reakcji. Zaobserwowano, że w przypadku jonów metali Au i Pt redukowanych za pomocą hydrazyny powstawały większe cząstki, których zewnętrzna warstwa była bogata w platynę, natomiast rdzeń stanowiło głównie złoto. Najwyższą aktywność fotokatalityczną uzyskano dla fotokatalizatorów Au-Pt/TiO<sub>2</sub> z wykorzystaniem borowodoru sodu, jako reduktora [H2].

Dalsze prace badawcze potwierdziły, że zarówno nanokompozyty Ag-Pt/TiO<sub>2</sub>, jak i Au-Pt/TiO<sub>2</sub> otrzymane metodą zol-żel wykazywały wyższą aktywność w reakcji degradacji fenolu pod wpływem światła widzialnego, w porównaniu do otrzymanych metodą z wykorzystaniem mikroemulsji, jako środowiska reakcji. W układach zdyspergowanych o wysokiej zawartości



jonów metali w fazie rozproszonej, wielkość tworzących się nanocząstek i ich wzrost jest ograniczony wielkością tworzących się odwróconych miceli surfaktantu. Na podstawie analizy dynamicznego rozpraszania światła (DLS) stwierdziłam, że dla badanego układu koloidalnego woda-AOT-cykloheksan wielkość odwróconych miceli wynosi 5-6 nm, dlatego średnia wielkość otrzymywanych cząstek była powyżej 5 nm. W metodzie zol-żel otrzymano mniejsze, monodispersyjne nanocząstki platyny osadzone na powierzchni  $\text{TiO}_2$  [H1, H3, H4]. Możliwość uzyskania cząstek Pt o wielkości poniżej 3 nm metodą zol-żel wynika z bezpośredniego kontaktu jonów platyny z powierzchnią  $\text{TiO}_2$  oraz właściwości powierzchniowych  $\text{TiO}_2$ . Jony platyny wykazują silne powinowactwo do powierzchni fotokatalizatora [15], które jest znacznie większe niż dla jonów innych metali. W pracy [H1] otrzymano fotokatalizatory  $\text{TiO}_2$  modyfikowane metalami o wielkości cząstek platyny wynoszących od 1 nm do 4 nm oraz srebra w zakresie od 5 do 30 nm. W przypadku nanokompozytów Ag-Pt/ $\text{TiO}_2$  nie zaobserwowano typowej struktury bimetalicznej cząstek Ag i Pt (Rys. 1). Metale osadziły się jako pojedyncze indywidua na powierzchni  $\text{TiO}_2$ .



**Rysunek 1.** Obrazy STEM nanokompozytu Ag-Pt/ $\text{TiO}_2$  [H1]

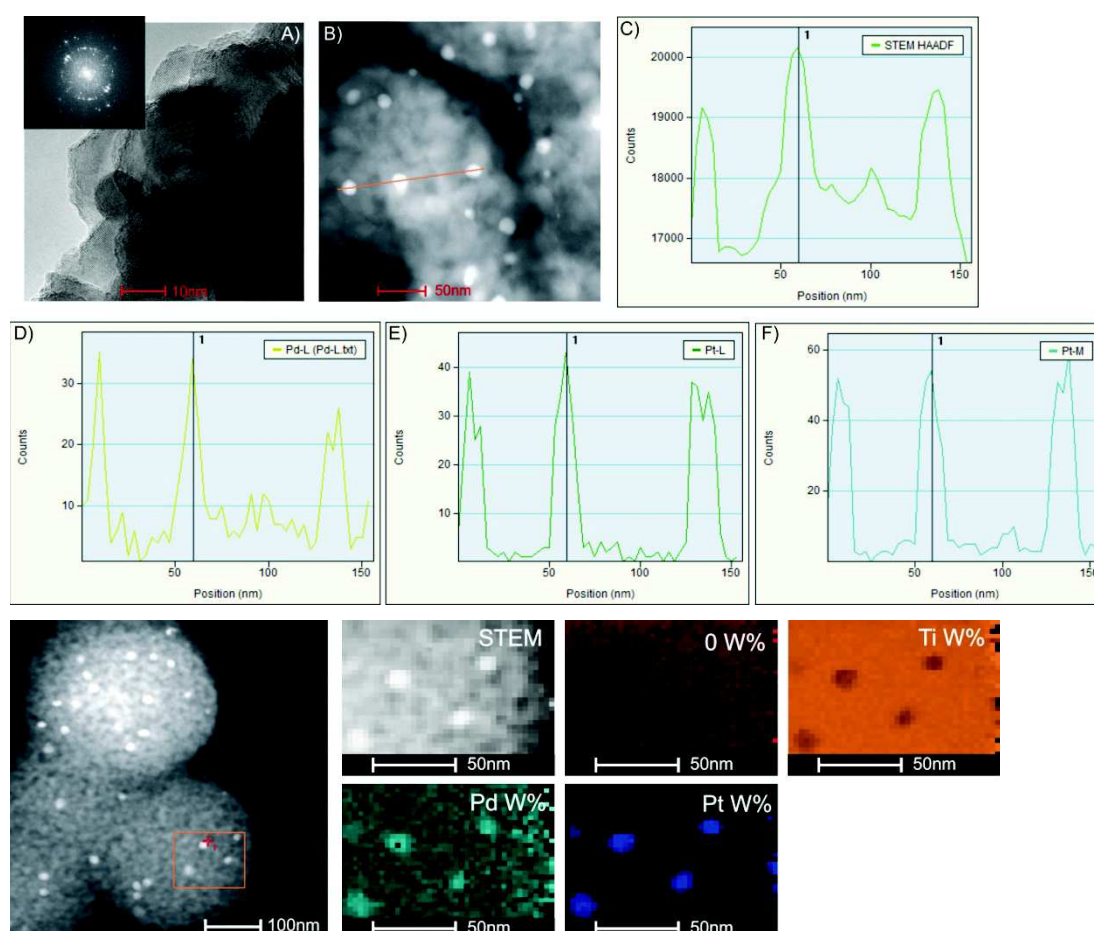
Zarówno dla kompozytów Ag-Pt/ $\text{TiO}_2$ , jak i Au-Pt/ $\text{TiO}_2$  otrzymanych metodą mikroemulsyjną i zol-żel stwierdzono, że zastosowanie jako prekursora  $\text{Pt}^{\text{II}}$  ( $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) wpływa na otrzymywanie większych cząstek metalu na powierzchni  $\text{TiO}_2$ , mniej aktywnych fotokatalitycznie, w porównaniu do cząstek otrzymanych stosując jako prekursor  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) [H1,H2,H3]. Zastosowanie jako prekursora cząstek platyny  $\text{Pt}^{\text{II}}$  ( $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) prowadzi do otrzymania struktur stopowych bimetalii Ag-Pt oraz Au-Pt, natomiast  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) wpływa na generowanie cząstek jednego metalu  $\text{Au}^0$  lub  $\text{Ag}^0$  i klastrow platyny lub cząstek o wielkości poniżej 2 nm osadzonych na powierzchni  $\text{TiO}_2$  [16].

Oddzielna depozycja cząstek srebra i platyny na powierzchni  $\text{TiO}_2$  nie wpłynęła niekorzystnie na aktywność fotokatalityczną nanokompozytów otrzymanych metodą zol-żel. Świadczy to o

tym, że istotnym parametrem jest wzajemna korelacja wielkości cząstek metali, która wpływa na wzrost efektywności degradacji zanieczyszczeń w zakresie światła widzialnego.

Spośród otrzymanych nanokompozytów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych cząstkami bimetalicznymi najwyższą aktywność fotokatalityczną w reakcji degradacji fenolu wykazały fotokatalizatory **Pt/Pd-TiO<sub>2</sub>\_zol-żel** ( $6,84 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$ ) > **Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_zol-żel** ( $5,47 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$ ) > **Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_ME** ( $5,34 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$ ) > **Au/Pt-TiO<sub>2</sub>\_zol-żel** ( $2,10 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$ ) > **Au/Pt-TiO<sub>2</sub>\_ME** ( $1,90 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

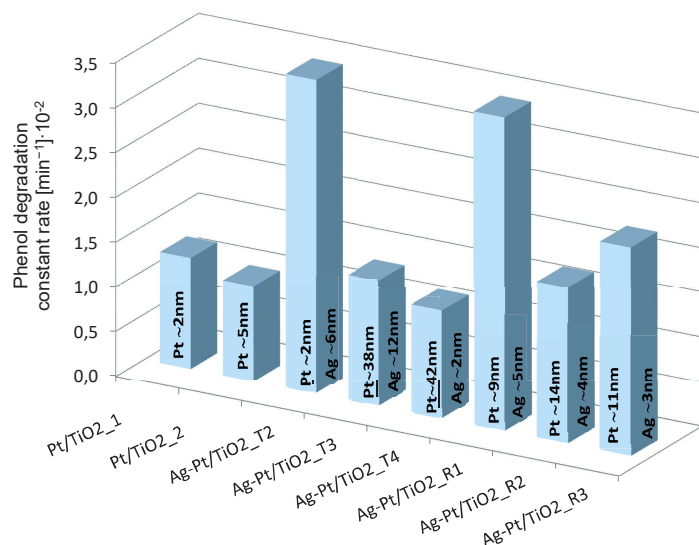
Fotokatalizator Pt-Pd/TiO<sub>2</sub> charakteryzował się najwyższą efektywnością degradacji fenolu i jednocześnie najmniejszą wielkością cząstek platyny. Analiza mikroskopowa STEM/EDS oraz mapowanie powierzchni dla fotokatalizatora Pt-Pd/TiO<sub>2</sub>, otrzymanego przy użyciu Pt<sup>II</sup> (K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>), jako prekursora platyny potwierdziły występowanie struktury stopowej Pt-Pd w nanokompozycie (Rys. 2) [H2].



**Rys. 2.** Analiza mikroskopowa STEM (a-b), EDS (c-f) oraz mapping dla najbardziej aktywnego fotokatalizatora Pt-Pd/TiO<sub>2</sub> [H2]

Kontynuując prace dotyczące preparatyki i charakterystyki nanokompozytów Pt-TiO<sub>2</sub>, Ag-Pt/TiO<sub>2</sub> otrzymywanych metodą zol-żel zbadalam wpływ matrycy TiO<sub>2</sub>, sposobu redukcji na właściwości fizykochemiczne oraz efektywność degradacji modelowego zanieczyszczenia, fenolu. Do tej pory matrycę stanowił TiO<sub>2</sub> otrzymany w wyniku hydrolizy prekursora izopropanolanu tytanu(IV) o wielkości kryształitów 10-12 nm i powierzchni właściwej BET wynoszącej 81 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> (w metodzie zol-żel) oraz wielkości kryształitów 9-10 nm i powierzchni BET 160 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> (w metodzie

mikroemulsyjnej). Stwierdziłam, że fotokatalizatory otrzymane w wyniku termicznej redukcji jonów platyny i srebra wykazują wyższą efektywność w reakcji degradacji fenolu dla tego samego typu matrycy TiO<sub>2</sub>, w porównaniu do jonów platyny osadzonych w wyniku chemicznej redukcji za pomocą borowodorku sodu (Rysunek 3, Tabela 2 [H4]).



**Rysunek 3.** Wpływ wielkości cząstek srebra i platyny, rodzaju matrycy TiO<sub>2</sub> na efektywność degradacji fenolu w zakresie światła widzialnego [H4]

Najwyższą aktywność fotokatalityczną zaobserwowałam dla fotokatalizatora otrzymanego w wyniku osadzania jonów platyny i srebra na cząstkach anatazu o wielkości 8-10 nm (TiO<sub>2</sub> z TIP, komercyjny ST-01) redukowanych termicznie, patrz Tabela 2.

**Tabela 2.** Charakterystyka fotokatalizatorów Pt-TiO<sub>2</sub>, Ag-Pt/TiO<sub>2</sub> – wpływ matrycy TiO<sub>2</sub> na wielkość cząstek metali i efektywność degradacji fenolu [H4]

Photocatalyst	TiO <sub>2</sub>	Pt mol %	Ag mol %	BET m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Crystallite size [nm]						Phenol degradation constant rate [min <sup>-1</sup> ].10 <sup>-2</sup>	
					TiO <sub>2</sub>		Pt		Ag		under UV-Vis	under Vis λ > 420nm
					A	R	111	200	Ag*	Ag <sub>2</sub> O		
TiO <sub>2</sub>	TIP	0	0	81	10	-	-	-	-	-	4.58 ± 0.28	0.30 ± 0.02
TiO <sub>2</sub> _P25	P25	0	0	55	28	33	-	-	-	-	4.81 ± 0.27	0.46 ± 0.01
TiO <sub>2</sub> _ST01	ST01	0	0	250	8	-	-	-	-	-	4.76 ± 0.27	0.39 ± 0.01
Ag/TiO <sub>2</sub> _1	TIP	0	2.5	84	12	-	-	-	2	12	4.96 ± 0.25	0.28 ± 0.01
Ag/TiO <sub>2</sub> _2	TIP	0	4.5	87	13	-	-	-	3	13	4.72 ± 0.28	0.52 ± 0.02
Ag/TiO <sub>2</sub> _3	TIP	0	6.5	72	14	-	-	-	14	5.1	4.94 ± 0.25	0.81 ± 0.04
Pt/TiO <sub>2</sub> _1	TIP	0.1	0	101	8	-	2	-	-	-	4.89 ± 0.26	1.24 ± 0.10
Pt/TiO <sub>2</sub> _2	P25	0.1	0	54	21	31	-	-	-	-	4.95 ± 0.25	1.06 ± 0.08
Pt/TiO <sub>2</sub> _3	TIP	0.5	0	108	8	-	-	5	-	-	4.97 ± 0.25	1.84 ± 0.15
Pt/TiO <sub>2</sub> _4	ST01	0.1	0	188	10	-	1	3	-	-	4.98 ± 0.26	1.45 ± 0.10
Ag-Pt/TiO <sub>2</sub> _T1	TIP	0.1	2.5	68	8	-	2	9	4	69	4.95 ± 0.25	2.04 ± 0.13
Ag-Pt/TiO <sub>2</sub> _T2	TIP	0.5	2.5	93	9	-	2	3	6	14	4.94 ± 0.25	3.69 ± 0.20
Ag-Pt/TiO <sub>2</sub> _T3	P25	0.5	2.5	51	21	31	38	74	12	-	4.89 ± 0.26	1.40 ± 0.11
Ag-Pt/TiO <sub>2</sub> _T4	ST01	0.5	2.5	154	15	-	42	145	2	18	4.90 ± 0.26	1.20 ± 0.10
Ag-Pt/TiO <sub>2</sub> _R1	TIP	0.5	2.5	95	10	-	9	-	5	-	4.98 ± 0.25	3.56 ± 0.19
Ag-Pt/TiO <sub>2</sub> _R2	P25	0.5	2.5	45	25	24	14	-	4	1	4.99 ± 0.26	1.74 ± 0.08
Ag-Pt/TiO <sub>2</sub> _R3	ST01	0.5	2.5	109	11	-	11	-	3	3	4.98 ± 0.25	2.33 ± 0.10

Wykazałam, że wielkość cząstek platyny wyraźnie wpływa na efektywność reakcji degradacji w zakresie światła widzialnego [H4]. Ponadto, dla fotokatalizatorów Ag-Pt/TiO<sub>2</sub> zaobserwowałam wpływ ilości stosowanych metali na aktywność fotokatalityczną. Srebro wpływa korzystnie na aktywację platyny w reakcji foto-utleniania fenolu pod wpływem światła widzialnego. Najwyższą aktywność w reakcji degradacji fenolu zaobserwowałam dla fotokatalizatora zawierającego małe cząstki srebra (6nm) i małe cząstki platyny (3 nm) zredukowane termicznie i osadzone na TiO<sub>2</sub> otrzymanym z hydrolizy TIP, w porównaniu do fotokatalizatora zawierającego małe cząstki srebra (5 nm) i większe cząstki platyny (9nm) zredukowane chemicznie i osadzone na tej samej matrycy TiO<sub>2</sub>. Najwyższą aktywność fotokatalityczną w reakcji degradacji fenolu w fazie wodnej otrzymano dla nanokompozytu Ag-Pt/TiO<sub>2</sub>, który również był najbardziej aktywny w reakcji degradacji toluenu w fazie gazowej [H1,H4].

Badania odnośnie wpływu matrycy TiO<sub>2</sub> na wielkość cząstek platyny kontynuowałam w późniejszym czasie w ramach projektu grantowego [P3]. Nanocząstki platyny o wielkości poniżej 3 nm osadzone na powierzchni TiO<sub>2</sub>, charakteryzowały się najwyższą aktywnością w zakresie UV, jak i Vis. Stwierdziłam, że czynnikiem wpływającym na szybkość degradacji zanieczyszczeń organicznych w fazie wodnej nie jest powierzchnia właściwa fotokatalizatora, ale przede wszystkim wielkość nanocząstek metali osadzonych na TiO<sub>2</sub>. Wykazałam, że depozycja cząstek o wielkości poniżej 3 nm lub klastrów metalu pozwala na przynajmniej kilkukrotne (od 0,5% mol do 0,05% mol) zmniejszenie zawartości platyny na powierzchni TiO<sub>2</sub> bez wpływu na aktywność fotokatalityczną w świetle UV-Vis i Vis, pozwalając na obniżenie kosztów preparatyki fotokatalizatora, patrz Tabela 3. Podobnie, jak w pracy [H4] stwierdziłam, że cząstki platyny zredukowane termicznie na powierzchni anatazu (ST-01 lub TIP) o wielkości cząstek 7-10 nm wykazują najwyższą aktywność w reakcji degradacji fenolu.

**Tabela 3.** Wpływ matrycy TiO<sub>2</sub> na wielkość cząstek platyny oraz efektywność degradacji fenolu

Photocatalyst	TiO <sub>2</sub> source	Amount of platinum precursor	Reducing agent	Crystallite size [nm]			Phenol degradation rate [ $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	
				anatase (101)	rutile (110)	Pt (111)	under UV-Vis	under Vis $\lambda > 420\text{nm}$
Pt-TiO <sub>2</sub> _Z1	TIP	0.05	temperature	7	-	3	4.95	5.13
Pt-TiO <sub>2</sub> _Z2	TIP	0.1	temperature	8	-	2	5.25	5.74
Pt-TiO <sub>2</sub> _Z2	TIP	0.5	temperature	8	-	5	4.97	1.84
Pt-TiO <sub>2</sub> _Z3	P-25	0.1	temperature	21.5	28.9	5.0	6.18	4.15
Pt-TiO <sub>2</sub> _Z4	P-25	0.1	NaBH <sub>4</sub>	20	33	6	6.20	3.10
Pt-TiO <sub>2</sub> _Z5	ST-01	0.1	temperature	10	-	2	5.13	7.39
Pt-TiO <sub>2</sub> _Z6	ST-01	0.1	NaBH <sub>4</sub>	14	-	3	5.90	6.62
Pt-TiO <sub>2</sub> _Z7	DAP*	0.1	temperature	72	-	9	7.10	3.14
Pt-TiO <sub>2</sub> _Z8	DAP*	0.1	NaBH <sub>4</sub>	72	-	17	7.20	0.9
Pt-TiO <sub>2</sub> _Z9	OAP**	0.1	NaBH <sub>4</sub>	18.5	-	6	7.12	1.20
Pt-TiO <sub>2</sub> _Z10	sfery	0.1	NaBH <sub>4</sub>	28	-	5.5	6.20	3.83

\*DAP – dekaedry TiO<sub>2</sub> o wielkości 70 nm otrzymane przez M. Janczarek (Katedra Technologii Chemicznej, Politechnika Gdańska, Polska) na których osadziłam cząstki platyny

\*\*OAP- oktaedry TiO<sub>2</sub> o wielkości 8 nm otrzymane przez Z. Wei (Institute for Catalysis, Hokkaido University, Japonia), na których osadziłam cząstki platyny

ST-01 – japoński komercyjny fotokatalizator TiO<sub>2</sub> o wielkości cząstek anatazu 8 nm i powierzchni BET 300 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>.

Podsumowaniem prac nad preparatyką i charakterystyką nanokompozytów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych metalami szlachetnymi jest praca przeglądowa [H5], w której omówiono stan wiedzy w temacie fotokatalizatorów bimetalicznych, także w oparciu o wyniki badań własnych. Na podstawie właściwości fizykochemicznych metali i analizy wpływu ich właściwości na aktywność fotokatalityczną, po raz pierwszy dokonałam podziału bimetalii osadzonych na powierzchni  $\text{TiO}_2$  na fotokatalizatory aktywne w reakcjach foto-utleniania oraz foto-redukcji. Metale różniące się znacznie elektroujemnością według skali Paulinga takie jak: Au-Ag, Au-Cu, Au-Ni, Pt-Cu, Pt-Ag, Pt-Ni wykazują wyższą aktywność w reakcjach foto-utleniania. Reakcje uwodornienia katalizowane są przez metale z grupy VIII B układu okresowego pierwiastków. Ponadto, bimetały stanowiące połączenie złota z innym metalem o podobnej wartości elektroujemności: Au-Pd, Au-Pt, Au-Rh, Au-Ru, Au-Os, Au-Ir są bardzo aktywne w reakcjach foto-redukcji [H5].

Kolejnym istotnym parametrem decydującym o połączeniu metali w bimetaliczną strukturę stopową lub rdzeń-otoczka jest siła wiązań heteroatomowych (np. Ag-Au) oraz homoatomowych (np. Ag-Ag, Au-Au). Jeżeli siła wiązania heteroatomowego jest większa od wiązań homoatomowych, wówczas powstaje struktura stopowa dwóch metali, natomiast w przypadku znacznych różnic w energiach wiązań najczęściej metale wytwarzają strukturę wyspową lub rdzeń-otoczka [H5].

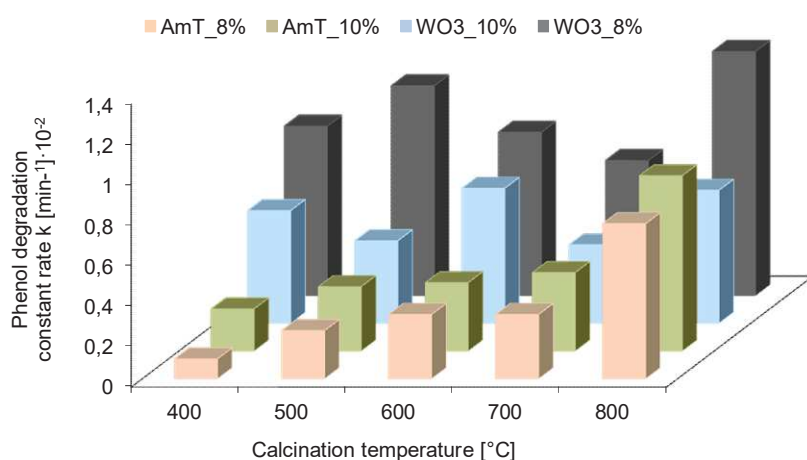
Ponadto, na połączenie metali w strukturę bimetaliczną oraz wielkość cząstek metali osadzonych na powierzchni  $\text{TiO}_2$  wpływa rodzaj i zawartość metali oraz temperatura kalcynacji. Spośród otrzymanych fotokatalizatorów metal- $\text{TiO}_2$  oraz bimetal- $\text{TiO}_2$  najwyższą aktywność fotokatalityczną zaobserwowano dla fotokatalizatorów kalcynowanych w temperaturze  $400 \pm 50^\circ\text{C}$  o strukturze stopowej [H3]. Kalcynacja  $\text{TiO}_2$  modyfikowanego Au-Pt w zakresie temperatur od  $350^\circ\text{C}$  do  $650^\circ\text{C}$  powoduje redystrybucję i segregację metali oraz wzrost wielkości cząstek. Wyjaśnienie wpływu temperatury kalcynacji na dystrybucję metali w strukturze bimetalicznej zamieszczono w publikacji [2-A3]. Stwierdzono, że fotokatalizatory  $\text{TiO}_2$  modyfikowane złotem i palladem, poddawane obróbce termicznej w temperaturze  $350^\circ\text{C}$  charakteryzowały się rdzeniem cząstki metalicznej bogatym w złoto oraz powłoką zawierającą głównie pallad. Wzrost temperatury kalcynacji do  $700^\circ\text{C}$  wpłynął na wzrost zawartości złota w warstwie powierzchniowej cząstki bimetalicznej oraz zwiększenie rozmiarów cząstek Au-Pd.

Nanocząstki bimetaliczne stanowiące stop w wyniku istnienia powierzchniowego plazmonu absorbują światło z zakresu widzialnego. Elektron przenoszony jest ze wzbudzonej światłem widzialnym cząstki do pasma przewodnictwa  $\text{TiO}_2$  oraz dalej na zaadsorbowany tlen na powierzchni  $\text{TiO}_2$ , powodując generowanie reaktywnych form tlenu ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), które utleniają związki organiczne do prostych związków alifatycznych,  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . W przypadku bimetalii o strukturze rdzeń-otoczka w reakcjach foto-utleniania zachodzi zwiększona rekombinacja nośników ładunków. Dla struktur bimetalii typu rdzeń-otoczka transport ładunku do pasma przewodnictwa  $\text{TiO}_2$  jest zahamowany w wyniku pułapkowania elektronów przez drugi, bardziej elektroujemny metal stanowiący rdzeń cząstki bimetalicznej [H5]. Zwiększonej rekombinacji nośników ładunku dla bimetalii o strukturze rdzeń-otoczka nie zaobserwowano w reakcjach foto-redukcji [H5].

Dalsze prace badawcze związane z wpływem temperatury kalcynacji na efektywność degradacji fenolu dotyczyły kompozytów  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ . Fotokatalizatory  $\text{TiO}_2$  modyfikowane tlenkiem wolframu(VI), z uwagi na mniejszą wartość przerwy energetycznej  $\text{WO}_3$  (2,8 eV) w stosunku do  $\text{TiO}_2$  (3,1-3,2 eV), wykazują aktywność w szerszym zakresie spektrum promieniowania (UV-Vis). Ponadto modyfikacja  $\text{TiO}_2$  za pomocą  $\text{WO}_3$  zwiększa kwasowość powierzchni fotokatalizatora oraz zmniejsza szybkość rekombinacji par elektron-dziura w wyniku bardziej efektywnej separacji nośników ładunków. Morfologia fotokatalizatorów oraz sposób i warunki preparatyki mają wpływ na ich zastosowanie do utleniania zanieczyszczeń organicznych. W pracy [H6] wykazałam, że obok wielkości krystalitów, zawartość fazy amorficznej  $\text{TiO}_2$  jest jednym z głównych parametrów fizykochemicznych determinujących aktywność fotokatalityczną (Tabela 4). Najwyższą aktywność w reakcji degradacji fenolu posiadały fotokatalizatory  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  kalcynowane w temperaturze powyżej  $500^\circ\text{C}$ , co wynika ze zmniejszonej zawartości fazy amorficznej w strukturze kompozytu (patrz Rysunek 4). Ponadto, dla wszystkich otrzymanych fotokatalizatorów zaobserwowano brak wpływu powierzchni właściwej na efektywność fotokatalitycznej degradacji w fazie wodnej.

**Tabela 4.** Wpływ temperatury kalcynacji na zawartość fazy amorficznej i fazy krystalicznej w kompozytach  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ , zawierających 8% mol  $\text{WO}_3$  [H6]

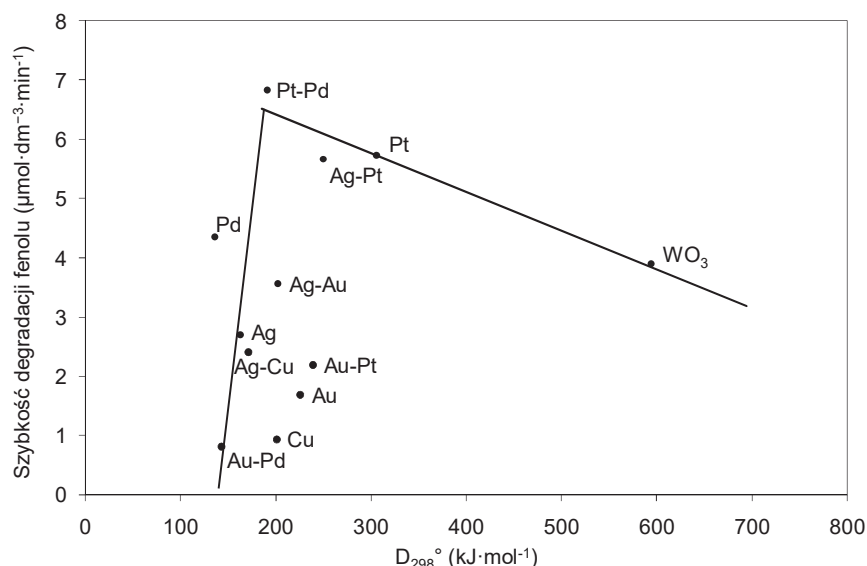
Fotokatalizator	Temperatura kalcynacji [ $^\circ\text{C}$ ]	Zawartość fazy krystalicznej [%]	Zawartość fazy amorficznej [%]
$\text{WO}_3$ _8% (bez kalcynacji)	-	42	58
$\text{WO}_3$ _8%_400	400	39	60
$\text{WO}_3$ _8%_500	500	77	23
$\text{WO}_3$ _8%_600	600	76	22
$\text{WO}_3$ _8%_700	700	75	25
$\text{WO}_3$ _8%_800	800	80	20
$\text{WO}_3$ _8%_900	900	82	18



**Rysunek 4.** Wpływ temperatury kalcynacji na efektywność degradacji fenolu. Warunki reakcji: źródło światła lampa Xe (flux  $24 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), stężenie fenolu  $0,2 \text{ mM}$ , zawartość  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$   $m=2 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  [H6]

Podsumowując wyniki badań w pracach [H1-H6] stwierdziłam, że agregacja wewnątrz miceli i wielkość miceli determinuje rozmiar otrzymywanych nanocząstek metalu w mikroemulsji woda-AOT-cykloheksan. Po raz pierwszy podzieliłam kompozyty  $\text{TiO}_2$  modyfikowane za pomocą cząstek bimetalicznych na aktywne w reakcjach foto-utleniania oraz foto-redukcji. Zbadałam znaczenie wielkości cząstek metalu na aktywność fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$  w świetle widzialnym. Modyfikacja powierzchni fotokatalizatora cząstkami o wielkości poniżej 3 nm lub klastrami metali pozwala na zmniejszenie udziału platyny na powierzchni  $\text{TiO}_2$ , co obniża koszty preparatyki fotokatalizatora. Z drugiej strony zauważyłam, że korzystne jest wspólne osadzanie cząstek jednego metalu (platyny) o wielkości 3 nm i większych agregatów drugiego metalu (10-30 nm) na powierzchni fotokatalizatora. O szybkości degradacji zanieczyszczeń organicznych w fazie wodnej decyduje nie tyle powierzchnia właściwa fotokatalizatora, o ile wielkość nanocząstek metali obecnych na powierzchni  $\text{TiO}_2$ .

Analizę aktywności fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych metalami przedstawiłam na wykresie zależności parametru termodynamicznego - energii wiązań,  $D_{298}^\circ$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) od parametru kinetycznego - szybkości degradacji fenolu,  $v$  ( $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$ ) dla otrzymanych fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych cząstkami mono- i bimetalicznymi, patrz wykres na Rysunku 5.



**Rysunek 5.** Zależność energii wiązań metali w funkcji stałej szybkości degradacji fenolu w zakresie światła widzialnego ( $\lambda > 420$  nm)

Fotokatalizatory  $\text{TiO}_2$  modyfikowane cząstkami złota oraz bimetalami Au-Pd, Au-Pt wykazują znacznie niższą aktywność w reakcji foto-utleniania fenolu, w porównaniu do fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych Pt, Pd, Ag-Pt, Ag-Au oraz Pt-Pd. Na Rysunku 5 zestawiono najbardziej aktywne spośród wszystkich otrzymanych fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych cząstkami metali. Na wykresie nie uwzględniono wpływu wielkości cząstek oraz zawartości obydwu metali w strukturze bimetalicznej na aktywność fotokatalityczną kompozytów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych cząstkami bimetalami. Badania wykazały, że modyfikowanie  $\text{TiO}_2$  cząstkami metalu Pt, Pd, Ag lub  $\text{WO}_3$  i bimetalami Pt-Pd, Ag-Pt, Ag-Au może zwiększyć aktywność fotokatalizatorów w reakcji foto-utleniania zanieczyszczeń organicznych w świetle widzialnym i UV-Vis.

W 2013 roku otrzymałam finansowanie projektu badawczego w ramach polsko-norweskiej współpracy badawczej POL-NOR/207659/23/2013, którego operatorem jest Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR), o akronimie FOTOKATAL nt. „New photocatalysts for environmentally friendly recycling of water in the production of hydrocarbons” [P2]. W ramach projektu kontynuowałam badania nad otrzymywaniem fotokatalizatorów TiO<sub>2</sub> aktywnych w świetle UV i Vis. Dążąc do obniżenia kosztów preparatyki fotokatalizatorów Pt-TiO<sub>2</sub> i zwiększenia wydajności kwantowej reakcji fotodegradacji, zaproponowałam modyfikację TiO<sub>2</sub> za pomocą cząstek platyny i domieszkowanie niemetalem: azotem lub jodem. Synergizm oddziaływania niemetalu z metalem pozwala na uzyskanie wyższych aktywności dzięki obniżeniu energii pasma wzbronionego, przesunięciu absorpcji w kierunku fal dłuższych oraz pułpkowaniu elektronów. Podczas naświetlania elektrony wybite z powłoki metalu przekazywane są do pasma przewodnictwa TiO<sub>2</sub> oraz powstałego stanu utworzonego przez niemetal. Dodatkowo metal może pełnić funkcję pułpki elektronowej, hamując proces rekombinacji par elektro-dziura [17].

W pracy [H7] przedstawiałam charakterystykę otrzymanych metodą zol-żel fotokatalizatorów N-TiO<sub>2</sub> oraz Pt/N-TiO<sub>2</sub> oraz po raz pierwszy opisałam zastosowanie metod fotokatalitycznych w degradacji zanieczyszczeń w złożonej matrycy płynu pozabiegowego po szczelinowaniu hydraulicznym formacji łupkowej. Zaobserwowałam wpływ ilości prekursora azotu w stosunku do TiO<sub>2</sub> (Ti:N) na aktywność fotokatalityczną w zakresie światła UV i Vis, zarówno dla fotokatalizatorów domieszkowanych azotem N-TiO<sub>2</sub>, jak i domieszkowanych azotem i modyfikowanych platyną Pt/N-TiO<sub>2</sub>, patrz Tabela 5. Dla otrzymanych fotokatalizatorów Pt/N-TiO<sub>2</sub> zawierających 0,1% mol. platyny oraz o stosunku molowym Ti:N wynoszącym 1:4 zaobserwowałam synergiczny efekt obecności domieszki w strukturze TiO<sub>2</sub> i modyfikacji metalem na efektywność degradacji fenolu dla światła widzialnego ( $\lambda > 420$  nm).

**Tabela 5.** Charakterystyka fotokatalizatorów N-TiO<sub>2</sub> oraz Pt/N-TiO<sub>2</sub> [H7]

Sample no.	Molar ratio (Ti:N)	Crystallite size [nm]					Phenol degradation constant rate [min <sup>-1</sup> ].10 <sup>-2</sup>	
		TiO <sub>2</sub>				Pt 200	under UV-Vis	under Vis $\lambda > 420$ nm
		anatase		brookite				
size [nm]	%	size [nm]	%	size [nm]				
TiO <sub>2</sub>	-	9	92	7	8	-	2.78	0.15
N-TiO <sub>2</sub> _1	1:1	7	94	8	6	-	2.60	0.34
N-TiO <sub>2</sub> _2	1:2	8	95	9	5	-	2.32	0.28
N-TiO <sub>2</sub> _3	1:4	7.5	94	9	6	-	3.56	0.66
N-TiO <sub>2</sub> _4	1:10	7	100	-	0	-	1.64	0.46
Pt-TiO <sub>2</sub>	-	8	98	7	2	3	8.01	1.06
Pt-N/TiO <sub>2</sub> _1	1:1	8.5	91	8	9	-	9.81	0.90
Pt-N/TiO <sub>2</sub> _2	1:2	8	96	11	4	6	4.50	1.43
Pt-N/TiO <sub>2</sub> _3	1:4	7.5	94	8.5	6	3	6.21	1.80
Pt-N/TiO <sub>2</sub> _4	1:10	7	100	-	0	5	9.95	1.02

Spośród otrzymanych fotokatalizatorów aktywność fotokatalityczna w zakresie światła widzialnego w reakcji degradacji fenolu zmniejszała się w szeregu: Pt/N-TiO<sub>2</sub>\_3 (Ti:N=1:4) > Pt/N-TiO<sub>2</sub>\_2 (Ti:N=1:2) > Pt/N-TiO<sub>2</sub>\_4 (Ti:N=1:10) > Pt/TiO<sub>2</sub> > N-TiO<sub>2</sub>\_3 (Ti:N=1:4) > N-TiO<sub>2</sub>\_4 (Ti:N=1:10) > N-TiO<sub>2</sub>\_1 (Ti:N=1:1) > N-TiO<sub>2</sub>\_2 (Ti:N=1:2) > TiO<sub>2</sub>. Jednocześnie liczba generowanych rodników hydroksylowych w świetle widzialnym była najwyższa dla



fotokatalizatorów Pt/N-TiO<sub>2</sub>\_3 (Ti:N=1:4) > Pt/N-TiO<sub>2</sub>\_2 (Ti:N=1:2) > Pt/N-TiO<sub>2</sub>\_4 (Ti:N=1:10). W zakresie światła UV liczba produkowanych rodników <sup>•</sup>OH była znacznie większa, niż w zakresie Vis, ponadto największą ich liczbę zaobserwowano dla niedomieszkowanego TiO<sub>2</sub>, który był znacznie mniej aktywny w reakcji degradacji fenolu, w porównaniu do pozostałych otrzymanych fotokatalizatorów domieszkowanych azotem i modyfikowanych platyną. Na tej podstawie stwierdzono, że w mechanizmie reakcji degradacji fenolu z udziałem fotokatalizatorów Pt/N-TiO<sub>2</sub> oprócz rodników hydroksylowych uczestniczą inne reaktywne formy tlenu, takie jak anionorodniki ponadtlenkowe (<sup>•</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup>) generowane w wyniku reakcji wzbudzonych elektronów z cząsteczką tlenu [H7]. W pracy [H11] aktywność fotokatalityczną TiO<sub>2</sub> modyfikowanego cząstkami metali zbadałam w reakcji degradacji fenolu w obecności zmiataczy ładunków: azotanu(V) srebra (e<sup>-</sup>), szczawianu amonu (h<sup>+</sup>), alkoholu tertbutylowego (<sup>•</sup>OH) oraz benzochinonu (<sup>•</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup>). Na podstawie przeprowadzonych analiz wykazałam, że mechanizm degradacji fenolu zachodzi na drodze utleniania za pomocą anionorodników ponadtlenkowych oraz rodników hydroksylowych do hydrochinonu oraz pirokatechiny, następnie do prostych związków organicznych oraz CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Stwierdziłam ponadto, że mniejsze znaczenie w degradacji fenolu pełni mechanizm oparty na bezpośrednim utlenianiu zanieczyszczeń za pomocą wygenerowanych nośników ładunku: elektronów i dziur [H11].

W kolejnym etapie badań opisanych w pracy [H7] najbardziej aktywny fotokatalizator Pt/N-TiO<sub>2</sub> zastosowano do degradacji zanieczyszczeń organicznych obecnych w płynie pozabiegowym po wydobyciu gazu z formacji łupkowych. Istotnym elementem nowości tej pracy, opisanym również szczegółowo w zgłoszeniu patentowym (A. Zielińska-Jurek, J. Hupka nt. „Sposób oczyszczania płynu powrotnego po szczelinowaniu hydraulicznym”, P.414343, 2015, patrz II-C1 w Zał. 4) jest sposób oczyszczania płynu pozabiegowego z zastosowaniem metod fotokatalitycznych.

Płyn powrotny będący efektem szczelinowania hydraulicznego formacji łupkowych przy wydobyciu węglowodorów zawiera wyługowane substancje ze złoża, wodę złożową, w tym metale ciężkie i radioizotopy, pochodzące z formacji łupkowych, a także substancje, które były używane do zwiercenia i usuwania korków w celu spowodowania przepływu gazu przez zdjęcie gradientu ciśnienia oraz usuwania zanieczyszczeń z otworu wiertniczego [H6,H7,H10]. Na szczelinowanie otworu o długości 1 km w formacji łupkowej zużywa się od 5 do 10 tys. m<sup>3</sup> wody [18], co wymusza prowadzenie zrównoważonej gospodarki wodnej i odpadowo-ściekowej. Degradacja toksycznych i niepodatnych na rozkład biologiczny składników płynu pozabiegowego może przyczynić się do bardziej efektywnej jego recyrkulacji lub pozwoli na skierowanie do biologicznej oczyszczalni ścieków [H7, H9, II-C1 - Zał.4].

Skład i objętość płynu powrotnego zmienia się w trakcie procesu szczelinowania. Większość wypływu płynu powrotnego następuje w ciągu pierwszych kilku godzin do kilkunastu dni od momentu szczelinowania. We wczesnych stadiach po szczelinowaniu skład płynu powrotnego jest zbliżony do składu płynu szczelinującego. Gdy następuje obniżenie objętości odzyskiwanego płynu w czasie, wzrasta zawartość rozpuszczonych części stałych (TDS) nawet do 160 g·dm<sup>-3</sup> i związana z tym zawartość chlorków w zakresie od 10 g·dm<sup>-3</sup> do 70 g·dm<sup>-3</sup> [19]. Wysokie zasolenie, obecność metali ciężkich i ksenobiotyków znacznie ogranicza wykorzystanie metod biologicznych w oczyszczaniu płynu powrotnego. W pracach [H7, H9] wykazałam, że szereg preparatów stosowanych do przygotowania płynu szczelinującego zawiera związki organiczne

podatne na degradację fotokatalityczną do prostych związków alifatycznych. W wyniku przeprowadzonych badań zidentyfikowałam obecne w płynie powrotnym związki organiczne i nieorganiczne podatne na degradację z wykorzystaniem fotokatalizy [H7, H9, Zał. 4 - IIC1]. Analizom poddawano płyny pozabiegowe z odwiertów gazu w formacjach łupkowych w Basenie Bałtyckim (Lubocino, Gapowo, Wysin). Stwierdziłam, że w zależności od składu płynu pozabiegowego możliwa jest mineralizacja składników niepodatnych na rozkład biologiczny lub ich degradacja do prostszych związków organicznych, takich jak: kwasy karboksylowe i aldehydy z zastosowaniem metody fotokatalitycznej.

Z uwagi na to, że sposób gromadzenia płynu powrotnego w USA w stawach wystawionych na działanie promieniowania słonecznego (w Polsce co prawda niedopuszczone) przemawia za wykorzystaniem fotokatalizy do degradacji związków organicznych z płynu pozabiegowego, podczas magazynowania na obszarach o dużym nasłonecznieniu, po raz pierwszy w pracy [H7], a wcześniej również w zgłoszeniu patentowym [II-C, Zał.4] zaproponowałam zastosowanie metody fotokatalitycznej, w której jako fotokatalizatora użyto domieszkowanego i/lub modyfikowanego tlenku tytanu(IV) do oczyszczania płynu powrotnego. Według zaproponowanego sposobu oczyszczania płynu pozabiegowego w pierwszym etapie przeprowadza się flotację rozwijając powierzchnię właściwą cieczy w takim stopniu, aby utworzyć układ zdyspergowany faza gazowa-faza ciekła. Do fazy ciekłej wtłacza się fazę gazową zawierającą gaz hydrofobowy, którym odpędza się lotne związki organiczne oraz substancje gazowe. Następnie za pomocą kwasu siarkowego (VI) i/lub węglaanu sodu koryguje się pH płynu i przeprowadza się koagulację. Wytrącające się osady separuje się poprzez sedymentację, a następnie płyn poddaje się utlenianiu fotokatalitycznemu. Oczyszczony płyn powrotny po etapie rozcieńczenia może być kierowany do oczyszczania biologicznego, umożliwiając dalsze efektywne zmniejszenie ładunku zanieczyszczeń organicznych lub przekazany do oczyszczalni ścieków komunalnych. Zastosowanie fotokatalitycznych procesów utleniania według zgłoszenia patentowego [II-C, Zał.4] przed etapem biologicznego oczyszczania zapobiega obniżeniu efektywności metod biologicznych poprzez rozkład obecnych w płynie związków o charakterze toksycznym dla mikroorganizmów osadu czynnego lub innych organizmów wykorzystywanych na etapie biologicznego oczyszczania ścieków.

Kontynuując prace związane z preparatyką fotokatalizatorów modyfikowanych platyną i domieszkowanych niemetalem otrzymałam serię fotokatalizatorów I-TiO<sub>2</sub> oraz Pt/I-TiO<sub>2</sub> stosując jako prekursor TiO<sub>2</sub> tetrabutanolan tytanu (TBT). W wyniku hydrolizy TBT otrzymałam matrycę TiO<sub>2</sub> o odmianie polimorficznej anatazu, wielkości krystalitów 5 nm i powierzchni właściwej BET wynoszącej 180 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> (Tabela 6). Osadzanie cząstek platyny na powierzchni TiO<sub>2</sub> (TBT) prowadzi do otrzymywania najbardziej aktywnego z otrzymanych przeze mnie dotychczas fotokatalizatora mono-metalicznego Pt/TiO<sub>2</sub>, którego aktywność zbadałam w reakcji degradacji fenolu pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego oraz UV-Vis [H8].

Obecność jodu w strukturze TiO<sub>2</sub> powoduje wzrost aktywności fotokatalitycznej w świetle widzialnym, w odniesieniu do Pt-TiO<sub>2</sub>. Porównywalną efektywność w reakcji degradacji fenolu zaobserwowano dla fotokatalizatora Pt/I-TiO<sub>2</sub>. Jednocześnie stwierdzono, że fotokatalizator modyfikowany platyną i domieszkowany jodem wykazywał wyższą foto-stabilność badaną w 4 kolejnych cyklach degradacji fenolu, w porównaniu do fotokatalizatora I-TiO<sub>2</sub> [H8]. Otrzymany fotokatalizator Pt/I-TiO<sub>2</sub> jest przedmiotem zgłoszenia patentowego [II-C, Zał.4].

**Tabela 6.** Charakterystyka fotokatalizatorów I-TiO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub>, Pt/I-TiO<sub>2</sub> oraz Pt/I,C-TiO<sub>2</sub> otrzymanych metodą zol-żel i hydrotermalną [H9]

Photocatalyst	Amount of platinum mol%	Amount of iodine mol%	Crystallite size (nm)					BET surface area [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	Phenol degradation constant rate [min <sup>-1</sup> ].10 <sup>-2</sup>	
			TiO <sub>2</sub>				Pt		UV-Vis	Vis λ>420 nm
			Anatase		Brookite					
			nm	%	nm	%				
TiO <sub>2</sub>	-	-	5	94	7	6	-	178	6.50 ± 0.32	0.48 ± 0.02
I-TiO <sub>2</sub>	-	5	5	92	6	8	-	190	6.42 ± 0.32	3.28 ± 0.10
Pt-TiO <sub>2</sub>	0.05	-	4.5	95	6	5	-	190	4.40 ± 0.29	2.52 ± 0.07
Pt/I-TiO <sub>2</sub>	0.05	5	5	94	7	6	3	187	5.97 ± 0.18	3.33 ± 0.08
C-TiO <sub>2</sub>	-	-	5	100	-	-	-	290	3.15 ± 0.09	2.08 ± 0.06
I,C-TiO <sub>2</sub>	-	5	4	100	-	-	-	343	3.20 ± 0.10	1.49 ± 0.06
Pt/I,C-TiO <sub>2</sub> _1	0.05	5	5	95	5.5	5	-	202	3.32 ± 0.10	1.28 ± 0.04
Pt/I,C-TiO <sub>2</sub> _2	0.05	10	5	100	-	-	-	203	3.51 ± 0.09	2.19 ± 0.10
Pt/I,C-TiO <sub>2</sub> _3	0.1	5	5	98	5	2	4	243	4.35 ± 0.13	2.63 ± 0.09

W ramach realizacji projektów badawczych [P3, P4] finansowanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju skonstruowałam układy fotokatalityczne do degradacji zanieczyszczeń w płynie pozabiegowym w skali półtechnicznej, patrz Rysunek 7. Rekcja fotokatalityczna zachodzi w reaktorze fotokatalitycznym zawieszinowym lub układzie fotokatalitycznym zawierającym warstwę półprzewodnika, przez którą przepływa ruchem laminarnym ciecz poddawana oczyszczaniu, naświetlana promieniowaniem z zakresu UV-Vis, a więc zarówno można wykorzystać promieniowanie słoneczne, jak i system diod LED emitujących promieniowanie bliskiego nadfioletu i światła widzialnego [H7, II-C, Zał.4]. Wyniki części prac są przedmiotem własności przemysłowej.



**Rysunek 7.** Instalacja do fotodegradacji zanieczyszczeń organicznych

Wykonane badania i wyprowadzone wnioski pozwalają wyodrębnić główne wskaźniki technologiczne, które wpływają na przebieg reakcji fotokatalitycznej:

- źródło promieniowania do aktywacji fotokatalizatora
- głębokość penetracji światła w zawieszynie fotokatalizatora
- powierzchnia kontaktu międzyfazowego
- separacja fotokatalizatora i krotność jego wykorzystania w procesie oczyszczania

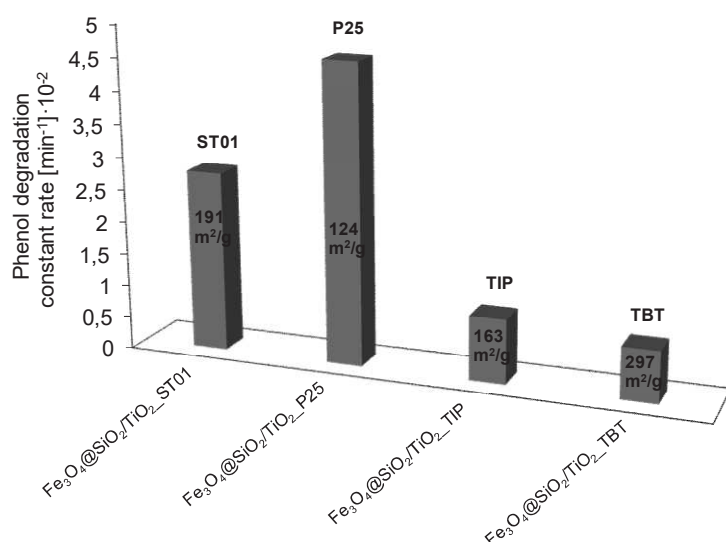
Z punktu widzenia zastosowania fotokatalizy w oczyszczaniu płynu pozabiegowego ważne jest, aby za pomocą źródła promieniowania nie tylko efektywnie wzbudzać cząstki półprzewodnika, ale również, aby jego wykorzystanie nie generowało wysokich kosztów. W tym odniesieniu zaproponowano zastąpienie energochłonnych źródeł światła UV, lampami z diodami LED, które charakteryzuje mniejsze zużycie energii, większa elastyczność procesu, łatwiejsza automatyzacja procesu oraz możliwość bardziej zwartej budowy fotoreaktora. Jednocześnie w odpowiednich warunkach atmosferycznych (strumień mocy  $> 300\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ) z wykorzystaniem otrzymanych fotokatalizatorów [H1-H6] zaproponowano zastosowanie promieniowania słonecznego jako źródła iluminacji w reaktorze rurowym ze zwierciadłem parabolicznym [H7].

Przed etapem foto-utleniania zanieczyszczeń organicznych w systemie fotokatalitycznym przeprowadza się koagulację, umożliwiając usunięcie zawiesin, w tym cząstek koloidalnych, jak i chromoforów. Miarą przygotowania zanieczyszczonej wody do obróbki fotokatalitycznej jest osiągnięty poziom CHZT i TOC [H7,H9]. Obecne w płynie technologicznym kationy sodu, wapnia, magnezu, żelaza, miedzi oraz wodorowęglany, fosforany, azotany, arseniany, siarczany i chlorki mogą wpływać na zmniejszenie efektywności degradacji fotokatalitycznej w wyniku adsorpcji jonów na powierzchni  $\text{TiO}_2$ . Współwystępowanie kationów metali i anionów nieorganicznych wpływa na obniżenie efektywności degradacji zanieczyszczeń organicznych. Metale ciężkie strąca się po etapie koagulacji płynu pozabiegowego, a następnie koryguje wartość pH płynu, uwzględniając wartość potencjału zeta stosowanego fotokatalizatora tak, aby zmniejszyć adsorpcję jonów na powierzchni fotokatalizatora. Konieczność usuwania metali ciężkich z płynu pozabiegowego wynika zarówno z uwarunkowań procesu fotokatalizy, lecz również z dopuszczalnych zawartości metali ciężkich w płynie poddawanym oczyszczaniu przed jego ponownym wykorzystaniem lub wprowadzeniem do środowiska.

Powierzchnia kontaktu międzyfazowego powietrze – woda – ciało stałe wpływa na wydajność reakcji fotokatalitycznej. Odpowiednią wielkość powierzchni kontaktu międzyfazowego zapewnia zastosowanie cząstek fotokatalizatora o wielkości od kilku do kilkudziesięciu nanometrów ( $<100$  nm). Jednocześnie bardzo trudno jest przeprowadzić separację zawiesiny ultradrobnych cząstek fotokatalizatora po procesie oczyszczania, w celu ich odzysku i ponownego zastosowania.

Jednym ze sposobów rozwiązania zagadnienia separacji fotokatalizatora jest immobilizacja cząstek na szkle, włóknach optycznych, ceramice, zeolitach, węgla aktywowanym lub piasku [20]. W pracy [H8] przedstawiłam wyniki badań dla fotokatalizatora Pt/I- $\text{TiO}_2$  osadzonego na wypełnieniu szklanym. Porównałam aktywność w reakcji degradacji fenolu dla warstw fotokatalizatora na szklanych pierścieniach Raschiga oraz szklanych kulkach, z aktywnością cząstek Pt/I- $\text{TiO}_2$  w postaci zawiesiny, w tym samym układzie reakcyjnym. Stwierdziłam, że pierścienie Raschiga stanowią lepsze wypełnienie reaktora, w porównaniu do szklanych kulek ze względu na większe rozwinięcie powierzchni kontaktu fotokatalizatora z degradowanym zanieczyszczeniem. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam, że układ fotokatalityczny z reaktorem zawieszynowym pozwolił na uzyskanie o ponad 30% wyższej efektywności degradacji fenolu, w porównaniu do reaktora ze złożem fotokatalitycznym. Zaobserwowałam, że otrzymana warstwa fotokatalizatora ulegała abrazyj w trakcie procesu [H8]. W tym odniesieniu, do dalszych etapów prac zastosowałam układ fotokatalityczny w zawieszynie fotokatalizatora, jednocześnie badając inne sposoby separacji i odzysku  $\text{TiO}_2$  po procesie oczyszczania.

Innowacyjnym sposobem separacji fotokatalizatora, zaproponowanym w dalszym ciągu moich badań była separacja magnetyczna. Otrzymałam kompozyty  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  stosując metodę zol-żel w polu ultradźwiękowym, które zastosowano do degradacji zanieczyszczeń w układach modelowych i rzeczywistym płynie pozabiegowym [H9]. Pomiędzy warstwę tlenku tytanu(IV) i magnetytu wprowadzono inertną warstwę tlenku krzemu(IV), która zapobiega ługowaniu jonów  $\text{Fe}^{3+}$  do roztworu ze struktury magnetytu w środowisku kwaśnym lub fotochemicznym ługowaniu jonów żelaza w wyniku reakcji wygenerowanych nośników ładunku ( $e^-$ ,  $h^+$ ) z cząsteczką tlenu lub wody. Zbadano wpływ ilości dodawanego prekursora cząstek  $\text{SiO}_2$ , tetraetyloortokrzemianu (TEOS) oraz stosunku molowego  $\text{TiO}_2$  otrzymanego z hydrolizy tetrabutylu tytanianu (TBT) do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na właściwości magnetyczne i aktywność fotokatalityczną w reakcji degradacji fenolu, 4-heptanonu i pirydyny w świetle UV-Vis. Najkorzystniejszy pod względem efektywności degradacji zanieczyszczeń okazał się stosunek molowy  $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{TiO}_2$  wynoszący 1:2 oraz TEOS: $\text{Fe}_3\text{O}_4$  równy 8:1. Fotokatalizator wykazał wysoką aktywność oraz wartość nasycenia magnetycznego ( $M_s$ ), pozwalającą na całkowitą separację fotokatalizatora z zawiesiny po procesie oczyszczania. W kolejnym etapie badań zbadłam wpływ matrycy  $\text{TiO}_2$  na właściwości i aktywność fotokatalityczną kompozytów  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , patrz Rysunek 8.



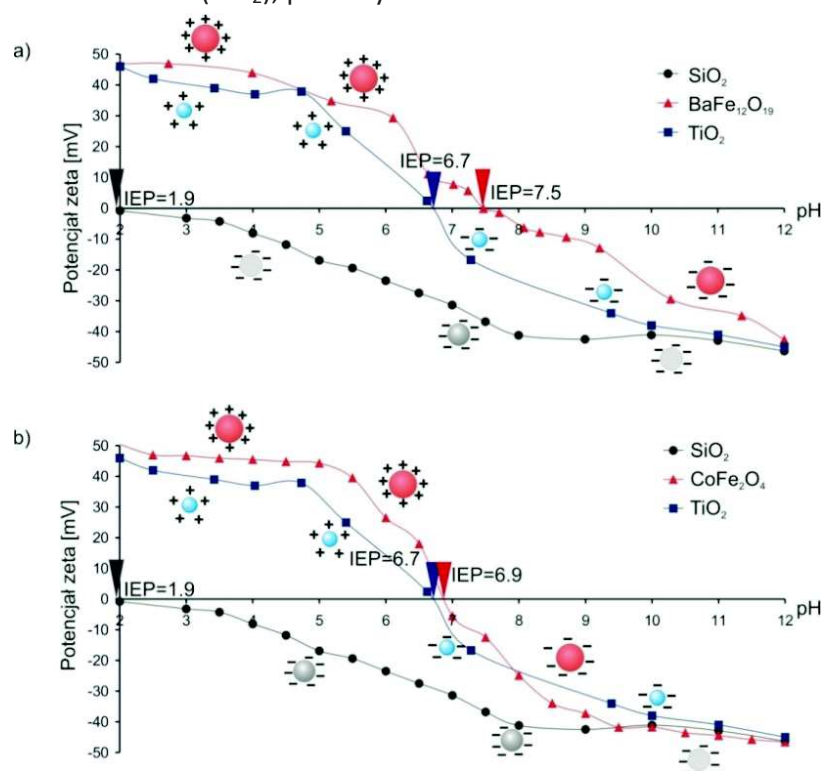
**Rysunek 8.** Wpływ matrycy  $\text{TiO}_2$  kompozytów  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  na stałą szybkości degradacji fenolu [H9]

Najwyższą aktywność fotokatalityczną zaobserwowałam dla kompozytu otrzymanego poprzez osadzenie cząstek komercyjnego fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$  P25 (Evonik) na powierzchni magnetytu pokrytego warstwą  $\text{SiO}_2$ . Tlenek tytanu(IV) P25 to materiał odniesienia, a zarazem standard fotokatalityczny w badaniach nad otrzymywaniem nowych fotokatalizatorów [20-21]. Niemniej wielkość cząstek  $\text{TiO}_2$  P25 utrudnia jego efektywną separację po procesie oczyszczania.

Otrzymany fotokatalizator  $\text{TiO}_2\text{-P25}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  charakteryzował się aktywnością fotokatalityczną porównywalną do cząstek  $\text{TiO}_2$  P25, jednak był łatwiej separowany z płynu po zastosowaniu zewnętrznego pola magnetycznego. W czterech cyklach degradacji zanieczyszczeń organicznych w fazie wodnej potwierdzono aktywność i możliwość ponownego zastosowania fotokatalizatora [H9].

Kontynuując tematykę fotokatalizatorów o właściwościach magnetycznych, od 2017 roku kieruję projektem badawczym finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki, Sonata-12 pt. "Badania nad syntezą, charakterystyką właściwości fizykochemicznych oraz fotokatalitycznych nanokompozytów  $\text{TiO}_2$  opartych na ferrytach spinelowych i heksagonalnych do utleniania zanieczyszczeń organicznych w fazie wodnej" [P4]. Badania prowadzone są między innymi w ramach pracy doktorskiej i dwóch prac magisterskich.

Realizację projektu Sonata-12 zainicjowałam opracowaniem nowego sposobu otrzymywania fotokatalizatorów magnetycznych wielowarstwowych o strukturze rdzeń magnetyczny – warstwa inertna – otoczka fotokatalizatora w wodzie, fazie wodnej z dodatkiem surfaktantu niejonowego lub mikroemulsji w/o stabilizowanej surfaktantem niejonowym (P.423293), fazie wodnej lub mikroemulsji w/o stabilizowanej surfaktantem kationowym (P.423294) oraz w fazie wodnej lub mikroemulsji w/o stabilizowanej surfaktantem anionowym (P.423295), patrz Zał. 4 IIC1-3. Zaletą nowego sposobu preparatyki fotokatalizatorów magnetycznych jest możliwość otrzymywania poszczególnych warstw fotokatalizatora w jednym układzie, bez konieczności separacji jego komponentów w oparciu o adhezję w środowisku kwaśnym cząstek warstwy inertnej i warstwy fotokatalizatora (P.423293) lub adhezję w środowisku zasadowym cząstek warstwy inertnej i warstwy fotokatalizatora na powierzchni rdzenia magnetycznego [P.423294 i P.423295]. Opracowany nowy sposób otrzymywania kompozytów magnetycznych polega na samoorganizacji komponentów zawiesiny reakcyjnej, której siłą napędową są różnice w potencjale powierzchniowym wykazywanym przez kluczowe komponenty układu: materiał magnetyczny (np.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), materiał warstwy inertnej (np.  $\text{SiO}_2$ ) oraz fotokatalizator ( $\text{TiO}_2$ ), patrz Rysunek 9.



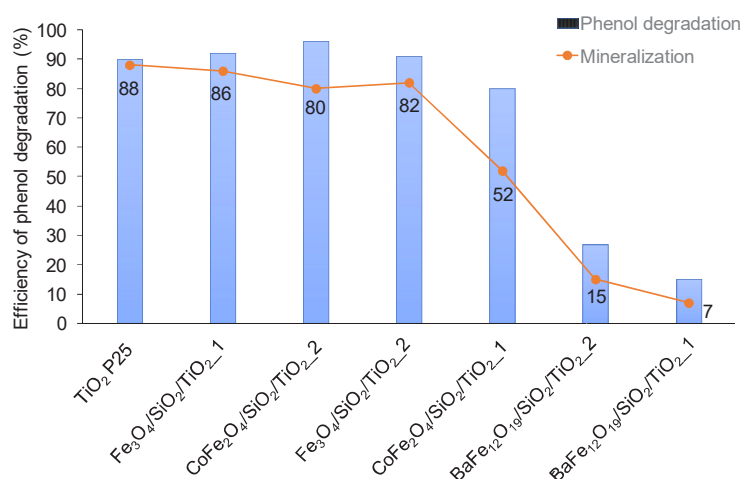
**Rysunek 9.** Zmiany potencjału zeta w funkcji pH wyznaczonego z ruchliwości elektroforetycznej dla (a) cząstek magnetycznych  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$  i cząstek  $\text{SiO}_2$  oraz (b) dla cząstek  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$  i cząstek  $\text{SiO}_2$  [H10]

Metodę preparatyki fotokatalizatorów magnetycznych  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  oraz  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  w środowisku kwaśnym ( $\text{pH}<5$ ) z zastosowaniem surfaktantu niejonowego TX-100 oraz w środowisku zasadowym ( $\text{pH}>10$ ) przy użyciu surfaktantu kationowego CTAB w układach mikroemulsyjnych w/o opisano w pracy [H10]. Zbadano aktywność fotokatalityczną otrzymanych kompozytów magnetycznych w reakcji degradacji fenolu oraz substancji aktywnej leku, karbamazepiny, która jest niepodatna na rozkład biologiczny [22].

W środowisku kwaśnym cząstki krzemionki obdarzone są ładunkiem ujemnym i ulegają adhezji na powierzchni cząstki ferrytu o ładunku dodatnim. Dla  $\text{TiO}_2$  określono wartość punktu izoelektrycznego przy  $\text{pH}$  wynoszącym 6,9.

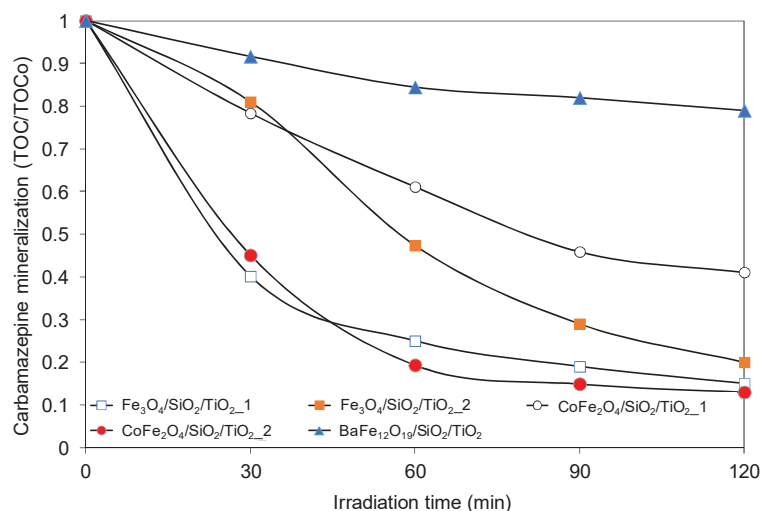
Przy wartości  $\text{pH}$  poniżej 6,9 cząstki fotokatalizatora obdarzone ładunkiem dodatnim adsorbują się na powierzchni tlenku krzemu(IV). W środowisku zasadowym cząstki ferrytu, krzemionki i tlenku tytanu(IV) obdarzone są ładunkiem ujemnym, dlatego do preparatyki fotokatalizatorów magnetycznych zastosowano surfaktant kationowy.

Zbadano wpływ rodzaju ferrytu ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) na właściwości magnetyczne oraz rodzaju matrycy  $\text{TiO}_2$  (z hydrolizy TBT, komercyjny P25) na aktywność fotokatalityczną. Najwyższą wartość nasycenia magnetycznego ( $M_s$ ) zaobserwowano dla fotokatalizatora z rdzeniem ferrytu heksagonalnego  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  oraz fotokatalizatora z rdzeniem ferrytu spinelowego  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , które wykazywały właściwości superparamagnetyczne. Fotokatalizator magnetyczny z warstwą fotokatalityczną  $\text{TiO}_2$  P25 charakteryzował się podobną aktywnością do  $\text{TiO}_2$  P25 i wyższą efektywnością degradacji i mineralizacji fenolu (Rys. 11) oraz mineralizacji karbamazepiny (Rys. 12), w porównaniu do magnetycznego fotokatalizatora z warstwą  $\text{TiO}_2$  (TBT), otrzymaną w wyniku hydrolizy prekursora  $\text{TiO}_2$  w fazie wodnej mikroemulsji (patrz próbki  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\_1$  i  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\_2$ ).



**Rysunek 11.** Efektywność degradacji i mineralizacji ( $\text{TOC}/\text{TOC}_0$ ) fenolu oraz mineralizacji karbamazepiny w obecności fotokatalizatorów magnetycznych [H10]

Aktywność kompozytu  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\_2$  charakteryzującego się wysoką magnetycznością i efektywnością degradacji zanieczyszczeń organicznych, który otrzymano w wyniku osadzania kolejno warstw  $\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  na powierzchni ferrytu spinelowego  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  w  $\text{pH}<5$  zbadano w 4 cyklach po 30 min degradacji fenolu, potwierdzając jego wysoką aktywność i możliwość ponownego zastosowania w usuwaniu zanieczyszczeń obecnych w fazie wodnej.



**Rysunek 12.** Efektywność mineralizacji karbamazepiny w obecności fotokatalizatorów magnetycznych [H10]

W pracy [H11] odniesiono się do zagadnień związanych z oddziaływaniem fotokatalizatora ze światłem, jak i sposobu separacji fotokatalizatora po procesie oczyszczania. Powiązано aspekty potencjału fotokatalizatora do degradacji zanieczyszczeń w świetle UV i Vis z separacją i recyklingiem fotokatalizatora oraz możliwością realizacji procesu w układzie rzeczywistym. Zaproponowano mechanizm degradacji fenolu dla otrzymanych fotokatalizatorów o właściwościach magnetycznych TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modyfikowanych platyną, palladem, miedzią lub złotem, uwzględniając diskutowany wcześniej w pracach [H1-H5] wpływ wielkości cząstek metalu na aktywność fotokatalizatora TiO<sub>2</sub>.

Wyznaczono właściwości fizykochemiczne poprzez określenie wielkości powierzchni właściwej (BET), składu fazowego (XRD), składu powierzchniowego (XPS), pętli histerezy magnetycznej, wielkości cząstek (DF-STEM) oraz potencjału pasma płaskiego. Z badań wynika, że otrzymane kompozyty charakteryzowały się zbliżonymi wielkościami krystalitów anatazu, rutyłu i krzemionki. Wartość nasycenia magnetycznego ( $M_s$ ) wynosiła około 12 emu·g<sup>-1</sup>. Dla fotokatalizatorów TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modyfikowanych palladem wielkość cząstek metalu osadzonego na powierzchni TiO<sub>2</sub> wynosiła około 2nm, natomiast dla Cu-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> około 12 nm. Fotokatalizatory Pt-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oraz Au-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> charakteryzowały się obecnością na powierzchni TiO<sub>2</sub> cząstek platyny o wielkości około 24 nm i złota o wielkości około 21 nm.

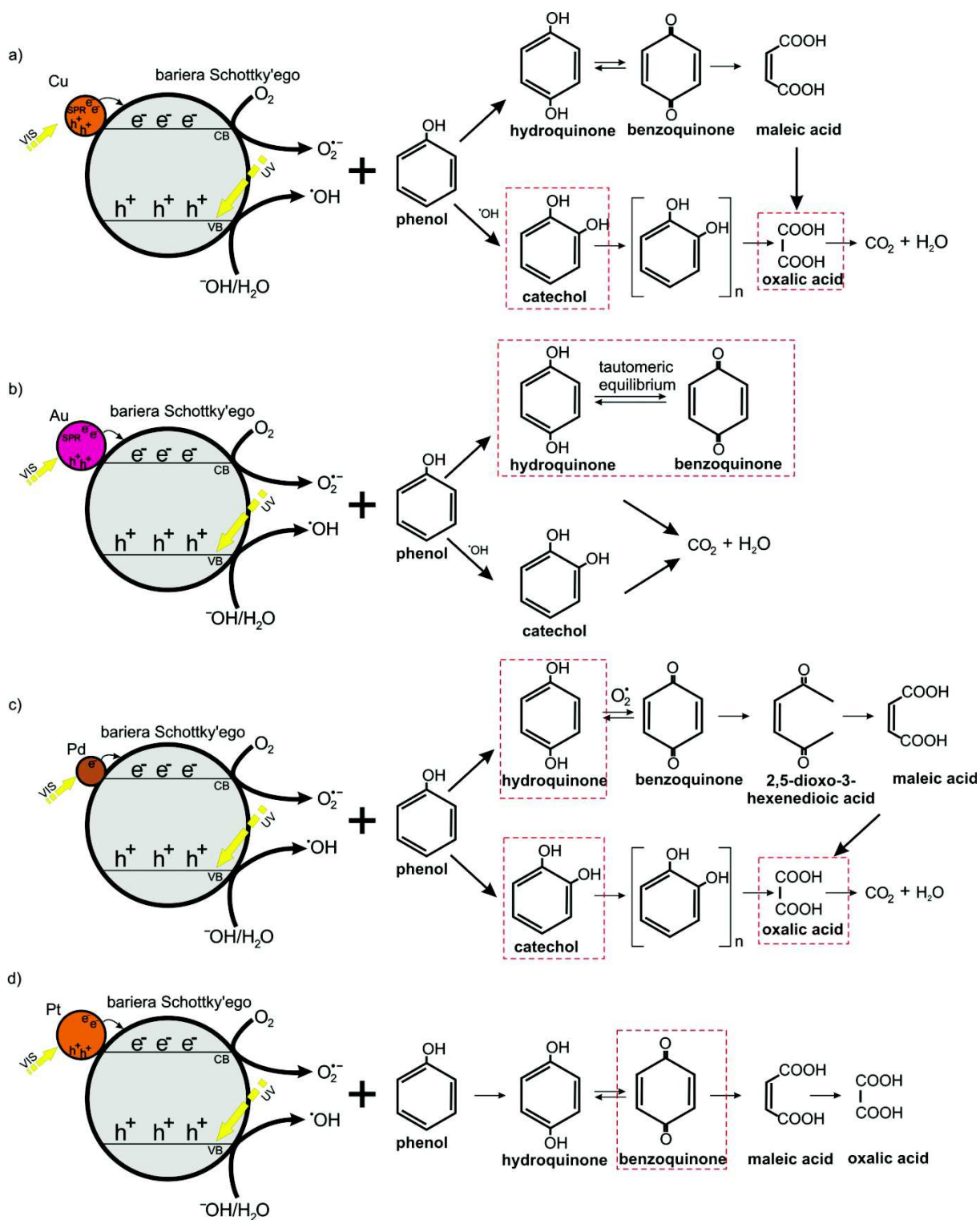
Aktywność fotokatalityczną zbadano w obecności benzochinonu jako zmiatacza anionorodników ponadtlenkowych ( $\cdot\text{O}_2^-$ ), alkoholu tert-butyłowego jako zmiatacza rodników hydroksylowych ( $\cdot\text{OH}$ ), azotanu srebra jako zmiatacza elektronów ( $e^-$ ) oraz szczawianu amonu jako zmiatacza luk elektronowych ( $h^+$ ) [23-25]. Najwyższą aktywność fotokatalityczną zaobserwowano dla kompozytów Cu-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oraz Pd-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Rysunek 13). Podczas utleniania cząsteczki fenolu w pierwszym etapie powstają hydrochinon, pirokatechina oraz benzochinon, a następnie kwas maleinowy oraz kwas szczawiowy jako produkty rozerwania pierścienia aromatycznego. Stwierdzono, że mechanizm degradacji fenolu zależy od rodzaju i wielkości cząstek metalu na powierzchni fotokatalizatora o właściwościach magnetycznych. Dla najbardziej aktywnych kompozytów Cu-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i Pd-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mechanizm



degradacji fenolu zachodzi poprzez utlenianie za pomocą anionorodników ponadtlenkowych oraz rodników hydroksylowych do hydrochinonu oraz pirokatechiny.

Hydrochinon ulega degradacji wolniej niż pirokatechyna, utleniając się do benzochinonu, a następnie kwasu maleinowego i kwasu szczawiowego. Natomiast pirokatechyna degraduje do kwasu szczawiowego i  $\text{CO}_2$ . Dla fotokatalizatora  $\text{Au-TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  głównymi produktami pośrednimi degradacji fenolu były hydrochinon oraz benzochinon, pomiędzy którymi ustaliła się równowaga tautomeryczna, hamująca dalszą degradację i mineralizację fenolu. W przypadku fotokatalizatora  $\text{Pt-TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  nie zidentyfikowano obecności pirokatechiny, jako produktu pośredniego odpowiedzialnego za efektywną degradację do kwasu szczawiowego i mineralizację do  $\text{CO}_2$ , dlatego stopień redukcji TOC dla tego fotokatalizatora wynosił zaledwie 7%. Wyższa aktywność fotokatalizatora  $\text{Pd-TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  w reakcji degradacji fenolu, w porównaniu do  $\text{Pt-TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  jest efektem mniejszej wielkości cząstek palladu (2 nm) osadzonych na powierzchni  $\text{TiO}_2$  P25.

Stabilność kompozytów magnetycznych podczas reakcji fotokatalitycznej określono za pomocą absorpcyjnej spektroskopii atomowej (ASA), oznaczając zawartość żelaza oraz miedzi przed i po reakcji foto-utleniania modelowego zanieczyszczenia organicznego. Nie zaobserwowano ługowania jonów metali do fazy wodnej [H11].



**Rysunek 13.** Schemat mechanizmu degradacji fenolu dla fotokatalizatorów o właściwościach magnetycznych (a) modyfikowanym miedzią, (b) cząstkami złota, (c) palladu oraz (d) platyny [H11]

## PODSUMOWANIE

Przedstawione w autoreferacie prace nawiązują do otrzymywania nowych materiałów fotokatalitycznych, aktywnych w świetle UV i Vis, posiadających ważną właściwość separacji w polu magnetycznym, które można zastosować do utleniania zanieczyszczeń organicznych obecnych w płynach technologicznych.

Do nowości naukowych, w tym nowych rozwiązań technologicznych zaproponowanych w kanonie prac habilitacyjnych zaliczam:

- a) w zakresie otrzymywania fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych cząstkami mono- i bimetalicznymi aktywnych w reakcji fotodegradacji zanieczyszczeń organicznych pod wpływem promieniowania UV i Vis [H1-H6].
  - wskazanie wpływu stopnia utlenienia platyny na wielkość cząstek i połączenie w strukturę bimetaliczną
  - wskazanie wpływu kolejności dodawania jonów metali, sposobu ich redukcji na strukturę fotokatalizatora metal- $\text{TiO}_2$ , bimetal- $\text{TiO}_2$
  - wykazanie zależności rodzaju osadzonych metali i ich morfologii na efektywność degradacji zanieczyszczeń organicznych
  - określenie wpływu rodzaju i wielkości cząstek  $\text{TiO}_2$  na właściwości fizykochemiczne i aktywność fotokatalizatorów modyfikowanych cząstkami mono- i bimetalicznymi
  - wykazanie wpływu właściwości fizykochemicznych metali łączonych w strukturę bimetaliczną na aktywność w reakcjach foto-utleniania oraz foto-redukcji
  - wykazanie wpływu temperatury kalcynacji na aktywność fotokatalityczną i zawartość fazy amorficznej
- b) w zakresie opracowania sposobu otrzymywania fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych metalem i/lub niemetalem aktywnych w reakcji fotodegradacji zanieczyszczeń organicznych obecnych w płynie technologicznym [H7-H8].
  - otrzymanie warstwy fotokatalizatora na wypełnieniu szklanym
  - wskazanie znaczenia anionorodników ponadtlenkowych oraz rodników hydroksylowych w mechanizmie degradacji fenolu
  - wykazanie wpływu rodzaju i ilości domieszki w strukturze  $\text{TiO}_2$  i modyfikacji powierzchniowej na zwiększenie aktywności fotokatalitycznej w świetle UV i Vis
- c) w zakresie opracowania sposobu oczyszczania płynu pozabiegowego z zastosowaniem metody fotokatalitycznej [H7, H9]
  - wykazanie możliwości zastosowania metody fotokatalitycznej do degradacji związków organicznych niepodatnych na rozkład biologiczny
  - zastosowanie mniej energochłonnego źródła promieniowania w postaci zespołu diod LED lub energii słonecznej w reakcji fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń organicznych
- d) w zakresie opracowania sposobu otrzymywania fotokatalizatorów o właściwościach magnetycznych [H9-H11]
  - wykazanie wpływu ładunku powierzchniowego cząstek na możliwość samoorganizacji komponentów zawiesiny reakcyjnej i możliwość otrzymywania fotokatalizatorów o strukturze rdzeń-otoczka

- wykazanie wpływu rodzaju  $\text{TiO}_2$ , stosunku molowego  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ :feryt na właściwości fotokatalityczne i magnetyczne otrzymanych fotokatalizatorów
- wykazanie wpływu wielkości cząstek i rodzaju ferrytu stosowanego jako rdzeń fotokatalizatora o właściwościach magnetycznych na efektywność separacji z fazy wodnej
- wykazanie wpływu wielkości cząstek metalu na powierzchni  $\text{TiO}_2$  na efektywność mineralizacji związku modelowego
- wykazanie znaczenia anionorodników ponadtlenkowych oraz rodników hydroksylowych w mechanizmie degradacji fenolu

#### **Potrzeba dalszych badań:**

Zagadnienia ujęte w pracy habilitacyjnej obejmują obszar oddziaływań światła z materią oraz właściwości fizykochemicznych materiałów. Jest to fragment dynamicznie rozwijającej się dziedziny wiedzy, jaką jest fotokataliza. Rocznie publikuje się około 5000 prac, według bazy Web of Science (wyszukiwanie wg. słowa kluczowego „photocatalysis”), organizowanych jest ponad 8 niezależnych konferencji międzynarodowych, co wskazuje na znaczne zainteresowanie tematem podjętych przez mnie badań. Jednocześnie, myśląc o wykorzystaniu wyników niezbędnym elementem rozwoju procesowego są nowe fotoreaktory z potencjałem wdrożenia w praktyce przemysłowej. Prace w kierunku opracowania nowych rozwiązań konstrukcyjnych fotoreaktorów z naciskiem na iluminację układu reagującego zamierzam kontynuować. Jednocześnie istnieje potrzeba pogłębienia wiedzy w zakresie wpływu wskaźników procesu na efektywność degradacji zanieczyszczeń, wyjaśnienie kinetyki reakcji celem optymalizacji procesu fotokatalitycznego.

#### **Literatura:**

1. Z. Guo, R. Ma, G. Li, Degradation of phenol by nanomaterial  $\text{TiO}_2$  in wastewater. *Chemical Engineering Journal* 119 (2006) 55–59, doi:10.1016/j.cej.2006.01.017.
2. Y. Boyjoo, H. Sun, J. Liu, V. K. Pareek, S. Wang, A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design, *Chemical Engineering Journal* 310 (2017) 537–559.
3. M. E. Borges, M. Sierra, E. Cuevas, R. D. Garcia, P. Esparza, Photocatalysis with solar energy: Sunlight-responsive photocatalyst based on  $\text{TiO}_2$  loaded on a natural material for wastewater treatment, *Solar Energy* 135 (2016) 527–535.
4. X. Z. Li, M. F. Hou, F. B. Li, H. Chua, Photocatalytic oxidation of methyl mercaptan in foul gas for odor control, *Industrial Journal of Engineering Chemical Resources* 45 (2006) 487-494.
5. A. Markowska-Szczupak, K. Ulfig, W. A. Morawski, The application of titanium dioxide for deactivation of bioparticulates: An overview, *Catalysis Today* 161 (2011) 249-257.
6. B. Jalvo, M. Faraldos, A. Bahamonde, R. Rosal, Antimicrobial and antibiofilm efficacy of self-cleaning surfaces functionalized by  $\text{TiO}_2$  photocatalytic nanoparticles against *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas putida*. *Journal Hazardous Materials* 340 (2017) 160–170.
7. R. Abe, K. Shinmei, N. Koumura, K. Hara, B. Ohtani, Visible-light-induced water splitting based on two-step photoexcitation between dye-sensitized layered niobate and tungsten oxide photocatalysts in the presence of a triiodide/iodide shuttle redox mediator, *Journal of the American Chemical Society* 45 (2013) 16872-16884, doi: 10.1021/ja4048637.

8. A.D Handoko, K. Li, J. Tang, Recent progress in artificial photosynthesis: CO<sub>2</sub> photoreduction to valuable chemicals in a heterogeneous system, *Current Opinion in Chemical Engineering* 2 (2012) 200–206.
9. N. Serpone, E. Pelizzetti, *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons: New York, 1989.
10. B. Ohtani, *Photocatalysis A to Z : What we know and what we do not know in a scientific sense*, *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*; 11(4) (2010): 157-178.
11. M.V. Dozzi, E. Selli, Doping TiO<sub>2</sub> with p-block elements: Effects on photocatalytic activity, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 14 (2013) 13-28.
12. M. Anpo, Use of visible light. Second-generation titanium dioxide photocatalysts prepared by the application of an advanced metal ion-implantation method, *Pure and Applied Chemistry* 72 (2000) 1787-1792.
13. T. Ohno, T. Mitsui, M. Matsumura, Photocatalytic activity of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst under visible light, *Chemistry Letters* 32 (2003) 364-365.
14. E. Kowalska, Z. Wei, B. Karabiyik, M. Janczarek, M. Endo, K. Wang, P. Rokicka, A. Markowska-Szczupak, B. Ohtani, Development of plasmonic photocatalysts for environmental application, *Advances in Science and Technology*, 93 (2014) 174-183.
15. G. A. Hope, A. J. Bard, Platinum/titanium dioxide (rutile) interface. Formation of ohmic and rectifying junctions, *The Journal of Physical Chemistry*, 87 (1983) 1979-1984.
16. H. Remita, I. Lampre, M. Mostafavi, E. Balanzat, S. Bouffard, Comparative study of metal clusters induced in aqueous solutions by  $\gamma$ -rays, electron or C<sub>6+</sub> ion beam irradiation, *Radiation Physics and chemistry*, 72 (2005) 575–586.
17. H. Sun, R. Ullah, S. Chong, H.M. Ang, M.O Tade, S. Wang, Visible light responsive titania photocatalysts codoped by nitrogen and metal (Fe, Ni, Ag or Pt) for remediation of aqueous pollutants, *Chemical Engineering Journal*, 231 (2013) 18-25.
18. W.T. Stringfellow, J.K. Domen, M.K. Camarillo, W.L. Sandelin, S. Borglin, Physical, chemical, and biological characteristics of compounds used in hydraulic fracturing. *Journal of Hazardous Materials*, 275 (2014) 37-54.
19. K. B. Gregory, R. D. Vidic, D. A. Dzombak, Water management challenges associated with the production of shale gas by hydraulic fracturing: *Elements*, 7 (2011) 181-186.
20. B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216 (2010) 179–182.
21. T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, Morphology of a TiO<sub>2</sub> Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases, *Journal of Catalysis*, 203 (2001) 82–86.
22. T. Kosjek, H.R. Andersen, B. Kompore, L.E. Health, Fate of carbamazepine during water treatment, *Environmental Science & Technology* 43 (2009) 6256-6261.
23. D. Wang, L. Guo, Y. Zhen, L. Yue, G. Xue, i F. Fu, AgBr quantum dots decorated mesoporous Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> architectures with enhanced photocatalytic activities for methylene blue, *Journal of Materials Chemistry A*, 30 (2014) 11716-11727.
24. M.-Q. Yang, Y. Zhang, N. Zhang, Z.-R. Tang, i Y.-J. Xu, Visible-light-driven oxidation of primary C-H bonds over CdS with dual co-catalysts graphene and TiO<sub>2</sub>, *Scientific Reports*, 3 (2013) 3314.
25. X. Li, J. Li, J. Bai, Y. Dong, L. Li, i B. Zhou, The inhibition effect of tert-butyl alcohol on the TiO<sub>2</sub> Nano assays photoelectrocatalytic degradation of different organics and its mechanism, *Nano-Micro Letters*, 8 (2016) 221–231.

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Po ukończeniu studiów na kierunku Technologie Ochrony Środowiska w 2006 roku zostałam słuchaczką studium doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Przedmiotem pracy doktorskiej realizowanej w Katedrze Technologii Chemicznej było opracowanie sposobu otrzymywania monodispersyjnych nanocząstek o właściwościach bakterio- i grzybobójczych oraz fotokatalitycznych. Badania objęły opracowanie metody otrzymywania nanocząstek srebra o zdefiniowanej wielkości w układach wodnych oraz mikroemulsjach typu w/o. Otrzymane stabilne koloidy srebra wykorzystywałam do wytwarzania materiałów modyfikowanych nanocząstkami o właściwościach bakterio- i grzybobójczych. Zaobserwowałam wpływ użytego surfaktantu, ilości stosowanej domieszki, rodzaju reduktora na stabilność koloidów, wielkość otrzymanych nanocząstek oraz ich aktywność biobójczą.

W ramach realizacji pracy doktorskiej opracowałam nową metodę otrzymywania nanokompozytów tlenku tytanu(IV) modyfikowanych nanocząstkami metali, wykazujących aktywność biobójczą oraz fotokatalityczną, która chroniona jest patentem PL 213682 (II-C-2, Zał. 4). Dla otrzymanych metodą mikroemulsyjną nanokompozytów Ag-TiO<sub>2</sub>, Au/TiO<sub>2</sub>, Ag/Au-TiO<sub>2</sub> zbadana została aktywność fotokatalityczna w reakcji degradacji fenolu, w obecności światła widzialnego ( $\lambda > 400$  nm).

Badania otrzymywania nanocząstek srebra prowadziłam we współpracy z otoczeniem gospodarczym: firmą Nanoco z Tarnowskich Gór, Ekopak z Celestynowa, Ekostyl z Leżajska.

W trakcie stażu w Hokkaido University w Japonii po raz pierwszy otrzymałam kompozyty tlenku tytanu(IV) modyfikowane nanocząstkami bimetalicznymi Ag/Au oraz Ag/Cu, które wykazują aktywność fotokatalityczną w świetle widzialnym. Wykazałam synergizm oddziaływania obydwu metali osadzonych na powierzchni TiO<sub>2</sub> na aktywność fotokatalityczną w zakresie światła widzialnego. Zbadałam wpływ różnych odmian alotropowych tlenku tytanu(IV) (anataz małe i duże cząstki, rutyl małe i duże cząstki) na aktywność fotokatalityczną [Zał. 4, II-A8]. W pracy uwzględniłam także aktywność zarówno nanocząstek srebra, jak i nanokompozytów Ag-TiO<sub>2</sub> wobec bakterii oraz grzybów [Zał. 4, II A-9-10]. Wyniki badań zostały opublikowane w dziewięciu artykułach w czasopismach zarówno z bazy JCR, jak również w innych recenzowanych wydawnictwach zbiorowych, monografiach oraz zostały zaprezentowane w postaci 13 komunikatów na międzynarodowych konferencjach i seminariach. Efektem prowadzonych badań są również uzyskany patent krajowy oraz trzy zgłoszenia patentowe. Część pracy doktorskiej została zrealizowana w ramach grantu własnego pt. *Kompozyty Cu/TiO<sub>2</sub> fotoaktywne w świetle widzialnym o właściwościach bakteriobójczych i deodorujących*, grantu Sieci Naukowej SURUZ pt. *„Surfaktanty i układy zdyspergowane w teorii i praktyce”* oraz grantu promotorskiego pt. *„Otrzymywanie nanokompozytów Au-TiO<sub>2</sub> aktywnych w świetle widzialnym”*.

W 2010 roku zostałam laureatką stypendium *“InnoDoktorant - stypendia dla doktorantów, II edycja”* realizowanego w ramach priorytetu VIII Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego, budżetu państwa oraz budżetu Samorządu Województwa Pomorskiego. W latach 2009-2010 otrzymywałam również stypendium doktoranckie z funduszu własnego Rektora Politechniki Gdańskiej.

W kwietniu 2011 roku obroniłam pracę doktorską pt. *„Otrzymywanie i charakterystyka nanocząstek o właściwościach biobójczych oraz fotokatalitycznych”*. Rada Wydziału Chemicznego

PG wyróżniła moją dysertację. Od maja do października 2011 roku przebywałam na urlopie macierzyńskim. W październiku 2011 podjęłam pracę w Katedrze Technologii Chemicznej Politechniki Gdańskiej na stanowisku asystenta, natomiast od 1 października 2012 jestem zatrudniona na stanowisku adiunkta naukowo-dydaktycznego z obowiązkami w zakresie badawczym, dydaktycznym oraz organizacyjnym.

Kontynuuję badania w tematyce fotokatalizy heterogenicznej w zakresie otrzymywania, charakterystyki i zastosowań fotokatalizatorów tlenku tytanu(IV) w fotoutlenianiu zanieczyszczeń organicznych. Prowadzone w latach 2011-2013 badania w ramach projektu IUVENTUS PLUS MNiSW nawiązywały do wpływu struktur bimetalu typu stopów (ang. alloy), rdzeń-otoczka (ang. core-shell) na aktywację  $\text{TiO}_2$  w świetle widzialnym. Otrzymałam serię fotokatalizatorów  $\text{Ag-Pt/TiO}_2$ ,  $\text{Pt-Pd/TiO}_2$ ,  $\text{Au-Pt/TiO}_2$  oraz  $\text{Au-Pd/TiO}_2$ , dla których zbadałam aktywność fotokatalityczną i określiłam właściwości fizykochemiczne. Efektem prac są cztery publikacje naukowe z sumarycznym IF wynoszącym 13,995. Wyniki badań zaprezentowałam na czterech międzynarodowych konferencjach: IPS-19 w Pasadenie (USA), SP-4 w Pradze (Czechy), PAOT-2 w Gdańsku oraz EAAOP-3 w Almerii (Hiszpania) (Załącznik 4, punkt III-B).

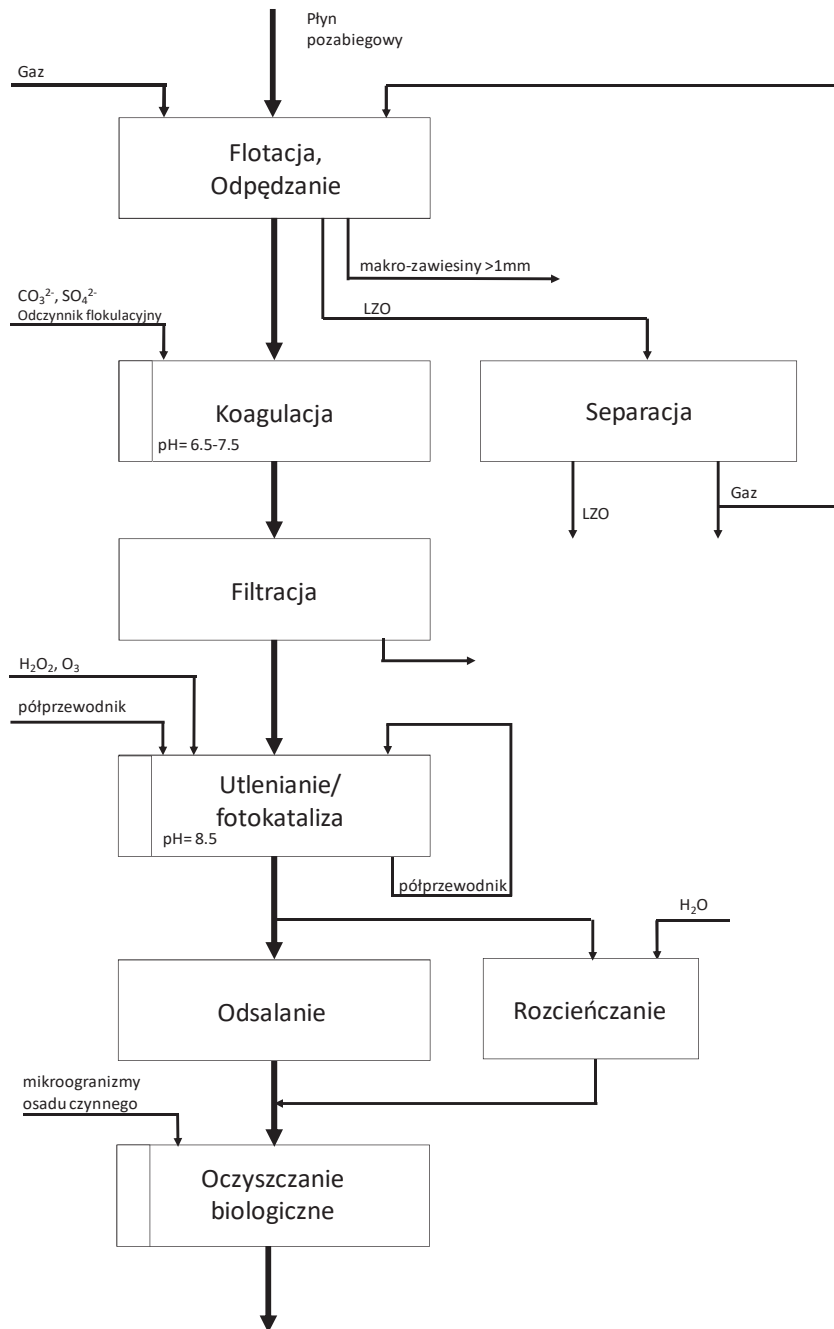
Po doktoracie krąg moich zainteresowań poszerzył się również o badania właściwości i zastosowania fotokatalizatorów tlenku tytanu(IV) domieszkowanych niemetalami (azotem, jodem) i modyfikowanych nanocząstkami platyny o określonej wielkości. Wyniki badań przedstawiono na międzynarodowej konferencji SPEA-8 - 8th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis w Salonikach, Grecja. Otrzymane fotokatalizatory zastosowano do usuwania zanieczyszczeń organicznych z płynu pozabiegowego. Badania realizowano w ramach projektu grantowego uzyskanego w 2013 roku, polsko-norweskiej współpracy badawczej Small Grant Scheme „Przyjazny środowisku recykling wody po wydobyciu kopalin” (2013-2016), którego byłam kierownikiem. W trakcie realizacji projektu opracowałam rozwiązanie techniczne reaktora mobilnej instalacji oraz sposobu oczyszczania płynu pozabiegowego który jest podstawą napisanego przeze mnie w październiku 2015 roku zgłoszenia patentowego (Zał. 4, II-C4). Proponowany schemat oczyszczania, uwzględniający operacje jednostkowe flotacji, koagulacji, proces fotokatalizy i biologicznej degradacji przedstawiono na Rysunku 14. Wyniki badań są również przedmiotem publikacji naukowych [H7,H8,H9] oraz wystąpień na konferencjach międzynarodowych (Zał 4, od III-B2 do III-B9).

W latach 2012 i 2013, w ramach badań prowadzonych dla firmy Dytrych S.A. z Łodzi uczestniczyłam w opracowaniu technologii wytwarzania powłok fotokatalitycznych do usuwania zanieczyszczeń w fazie gazowej oraz opracowania urządzeń do fotokatalitycznego oczyszczania powietrza w oparciu o otrzymane warstwy. Efektem prowadzonych prac są trzy patenty krajowe [Zał. 4, II-C5 do II-C7] i dwa europejskie [Zał. 4, II-C8 i II-C9] oraz prototyp urządzenia do fotokatalitycznego oczyszczania powietrza nagrodzony złotym medalem na 113 Międzynarodowych Targach Wynalazczości *Concours Lépine* w Paryżu [Zał 4., II-B1].

W ramach współpracy z dr hab. inż. Agatą Markowską-Szczupak z Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej w Szczecinie od szeregu miesięcy prowadzę badania nad zastosowaniem fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych miedzią, platyną i srebrem do usuwania mikroorganizmów w fazie gazowej.

Kontynuując tematykę badawczą fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  aktywnych w zakresie światła widzialnego, uwzględniając jednocześnie problemy związane z odzyskiem fotokatalizatora,

zapropnowałam nowy sposób separacji cząstek  $TiO_2$  po etapie degradacji zanieczyszczeń. W tym celu nanocząstki funkcjonalizowano na powierzchni magnetytu. W badaniach określiłam wpływ matrycy  $TiO_2$  na aktywność fotokatalityczną w zakresie symulowanego światła słonecznego oraz we współpracy z Zespołem prof. T. Klimczuka wyznaczono pętle histerezy (właściwości magnetyczne) dla otrzymanych nanokompozytów  $Fe_3O_4/TiO_2$ . Wyniki badań zaprezentowałam na międzynarodowej konferencji EAAOP-4 w Atenach, Grecja [Zař. 4, II-L4]. Uzyskane rezultaty badań sę przedmiotem publikacji naukowej w czasopiřmie Journal of Environmental Managment [H9].



**Rysunek 14.** Schemat ideowy sposobu oczyszczania płynu pozabiegowego zawierającego zanieczyszczenia mogące dezaktywować osad czynny [Zař. 4, II-C4]



Ważną sferę mojej działalności w tematyce fotokatalizatorów magnetycznych stanowią także aktywności związane z komercjalizacją wyników badań naukowych. Wynalazki, których jestem twórcą i jednocześnie reprezentantem zespołu twórców [Zał. 4, II-A9 do II-A11] dotyczące "Sposobu otrzymywania fotokatalizatora magnetycznego wielowarstwowego" zostały zgłoszone do opatentowania w Urzędzie Patentowym RP.

Ponadto aktywnie staram się popularyzować naukę poprzez prowadzenie warsztatów dla uczniów szkół podstawowych i gimnazjum oraz uczestnictwo w Pomorskim Festiwalu Nauki [Zał. 4, III-I].

Jestem także aktywnym recenzentem artykułów w czasopismach międzynarodowych (JCR), m.in. Catalysis Today czy Chemical Engineering Journal [Zał. 4, III-P], promotorem pomocniczym w przewodzie doktorskim mgr inż. Joanny Mioduskiej oraz mgr inż. Izabeli Wysockiej, promotorem 10 prac magisterskich oraz 28 prac inżynierskich.

W uznaniu dorobku naukowego w czerwcu 2014 roku przyznano mi nagrodę WinGS (Woman in Global Science). Jest to wyróżnienie dla kobiet w nauce. Zostałam zaproszona do wygłoszenia wykładu na temat fotokatalitycznych metod oczyszczania wody w trakcie seminarium na Hokkaido University w Sapporo, Japonii obok wybitnych specjalistów w zakresie fotokatalizy m.in. prof. Akira Fujishimy z Tokyo University of Science w Japonii. Niestety z uwagi na zaawansowaną ciążę oraz stan zdrowia nie mogłam uczestniczyć w ww. seminarium. Od 2012 roku jestem beneficjentem nagrody Rektora PG za osiągnięcia naukowe, a w 2014 roku otrzymałam stypendium dla młodych doktorów z Projektu Advanced PhD realizowanego na Wydziale Chemicznym PG w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, Europa 2020 [Zał. 4, II-K7].

*A. Zielinska-Jurek*

**Aspekty praktyczne i wdrożeniowe dorobku naukowego**

Tematyka	Projekty badawcze	Publikacje w bazie JCR	Monografie, publikacje naukowe w czasopismach innych niż wymienione w bazie JCR	Punkty MNISW	IF	Wystąpienia konferencyjne	Patenty, zgłoszenia patentowe	Współpraca z firmami
<b>Przed uzyskaniem stopnia doktora</b>								
Zastosowanie kolloidów srebra	-	-	II-E2-3 II-E6	16	-	III-B23 III-B25-28	II-C6-8	Nanoco Sp. z o.o., Tarnowskie Góry, Ekostyl Sp. z o.o., Leżajsk, Ekopak -Plus Sp. z o.o., Celestynów
Preparatyka fotokatalizatorów TiO <sub>2</sub> modyfikowanych Ag	Grant badawczy N N523 487634 (Zař. 4, II-J7)	II-A10	II-E4 II-E5	10	-	III-B22 III-B24	II-C5	-
Preparatyka fotokatalizatorów TiO <sub>2</sub> modyfikowanych Ag i Au	Grant promotorski N N204 259939 (Zař. 4, II-J5)	II-A8 II-A2	-	45	5,252	III-B19 III-B20 III-B21	II-C5	Dytrych S.A., Łódź
Preparatyka fotokatalizatorów modyfikowanych Cu i Ag	Grant badawczo-rozwojowy krajowy N N507 272136 (Zař. 4, II-J6)	II-A9	-	25	0,355	-	II-C5	-
<b>Sumarycznie</b>		<b>3</b>	<b>5</b>	<b>96</b>	<b>5,607</b>	<b>10</b>	<b>4</b>	
<b>Po uzyskaniu stopnia doktora</b>								
Preparatyka TiO <sub>2</sub> modyfikowanego Ag-Pt, Au-Pt, Au-Pd i Pt-Pd	Grant badawczy luventus Plus (Zař. 4, II-J1)	I-A1-3 I-A5 II-A3-4	-	145	12,141	III-B13-18	II-C10	Dytrych S.A., Łódź
Preparatyka TiO <sub>2</sub> modyfikowanego platyną i domieszkanego niemetałem	Grant badawczo-rozwojowy (POL-NOR/207659/23/2013) finansowany przez NCBiR, (Zař. 4, II-J2)	I-A4 I-A7-8 II-A5	-	130	12,043	III-B4 III-B6 III-B8-10	II-C4	-
Sposób oczyszczenia płynu pozabiegowego z zastosowaniem metod fotokatalitycznych	Grant badawczo-rozwojowy (POL-NOR/207659/23/2013) (Zař. 4, II-J2) Grant badawczo-rozwojowy finansowany przez NCBiR oraz partnerów przemysłowych (Zař. 4, II-J3)	I-A6-7 I-A9 II-A6	-	105	9,219	III-B2-3 III-B5 III-B7 III-B11 III-B12 III-B15	II-C4	Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo SA (PGNIG) Lotos Petrobaltic SA Orlen Upstream Sp. z o.o.
Preparatyka fotokatalizatorów magnetycznych	Grant badawczy Sonata-12 (2016/23/D/ST5/01021) finansowany przez NCN, (Zař. 4, II-J2)	I-A10-11	II-E1	65	6,635	III-B1	II-C1-3	-
<b>Sumarycznie</b>		<b>18</b>	<b>1</b>	<b>560</b>	<b>52,699</b>	<b>18</b>	<b>13</b>	<b>-</b>